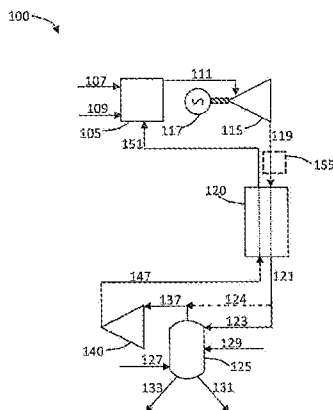




Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"REMOÇÃO DE IMPUREZAS DE UM FLUXO DE PROCESSO ATRAVÉS DE SEU CONTATO COM UM OXIDANTE E COM UM FLUXO AQUOSO"**.

CAMPO DA INVENÇÃO

[001] A presente invenção refere-se a métodos e a sistemas para a remoção de gases indesejados de um fluxo de processo, tal como um fluido de trabalho em um ciclo de produção de energia.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

[002] A combustão de combustíveis fósseis leva predominantemente à formação de CO_2 e H_2O . Se os suprimentos de combustível e de oxidante usados na combustão contiverem compostos de enxofre e/ou nitrogênio, impurezas, tais como óxidos de enxofre (" SO_x ") e óxidos de nitrogênio (" NO_x "), se formarão juntamente com os subprodutos dominantes CO_2 e H_2O . Além do potencial para formar SO_x e NO_x , a combustão não ideal de combustíveis fósseis irá também gerar monóxido de carbono (CO) bem como permitir o deslizamento de hidrocarbonetos não queimados através do combustor, mesmo sem oxidação parcial. Adicionalmente, outros gases inflamáveis, tais como NH_3 , H_2S e COS, podem estar presentes no fluxo de escape. Por exemplo, quando tais gases já estiverem presentes em um fluxo de combustível de entrada, pelo menos uma porção de tais gases poderá permanecer no escape como resultado do deslizamento. Do mesmo modo, tais gases poderão estar presentes em um fluxo de escape quando presentes em um fluxo externo que é provido como um desvio em torno do combustor. Em certos casos, os gases de combustível providos para um sistema de combustão podem também conter contaminantes, tais como Hg e outros metais vestigiais e matéria particulada fina. Tendo em conta os vários requisitos de controle de emissões, estes grupos de substâncias têm que ser removidos antes de um gás de combustão

ser liberado no ambiente.

[003] A remoção pós-combustão convencional de NOx é frequentemente executada através da Redução Catalítica Seletiva (SCR). Neste processo, o gás de combustão é passado através de um leito de catalisador onde NOx entra em contato com NH₄ em temperatura elevada (por exemplo, de cerca de 350 a cerca de 450°C). Esta interação leva à formação de N₂ e H₂O.

[004] A remoção de SOx em instalações de geração de energia é executada através da Dessulfurização de Gases de Combustão (FGD). Uma pasta alcalina é colocada em contato com o gás de combustão permitindo a precipitação de partículas sólidas por meio da reação de compostos de SOx no gás de combustão com compostos alcalinos na pasta. Gipsita (CaSO₄.2H₂O) é o produto típico desta interação. Os processos FGD muitas vezes ocorrem em uma pressão próxima da ambiente em uma grande coluna de depuração e em baixa temperatura (por exemplo, de menos de cerca de 100°C).

[005] Um meio alternativo de remoção de enxofre de pré-combustão conhecido como hidrotratamento pode ser também usado para controlar as emissões de SOx. Neste processo, combustíveis gasosos/líquidos são passados através de um leito de catalisador em cada temperatura ambiente ou temperatura elevada (por exemplo, de cerca de 300°C a cerca de 400°C) e pressão elevada (por exemplo, cerca de 30 bar ou mais) a fim de eliminar o H₂S na matéria-prima. O H₂S tem que ser convertido em enxofre elementar ou ácido sulfúrico por meio de um dos diversos métodos.

[006] A fim de controlar as emissões de CO, podem ser empregados oxidantes catalíticos. O gás de combustível é passado sobre um leito de catalisador em temperatura elevada (por exemplo, de cerca de 260°C ou de cerca de 500°C), onde o CO é convertido em CO₂ com a redução da superfície do catalisador. Será notado que a maioria dos

sistemas de combustão modernos usados em sistema de energia são projetados para minimizar a formação de CO e, portanto, a remoção não é frequentemente empregada.

[007] Outros meios convencionais para a remoção de gases residuais (por exemplo, H_2S e COS) incluem a combustão contínua (ou queima) das porções inflamáveis. Este processo pode ser simples inicialmente, mas normas regulamentares podem acrescentar requisitos, tal como provendo unidades de depuração (por exemplo, FGD) para remover vários contaminantes regulamentados. Se o fluxo incluindo os gases inflamáveis não for considerado um fluxo "de resíduos", a oxidação catalítica poderá se fazer necessária. Isto, contudo, é entendido como sendo uma fonte de mais trabalho e custos indesejáveis devido ao requisito de preaquecer o fluido de processo carregado com hidrocarbonetos, bem como um custo adicional de prover catalisador e oxigênio adicional para injeção no fluxo de processo.

[008] Contaminantes, tais como Hg, metais vestigiais, e matéria particulada, são tipicamente removidos de gases de escape usando uma combinação de filtração de bolsa e precipitação eletrostática (ESP). Estes processos resultam em grandes perdas de energia devido à queda de pressão criada na filtração de bolsa como uma função dos tamanhos de partículas finas que são almejados e da energia elétrica necessária para carregar as placas ESP para atração de compostos de cátion e de ânion.

[009] Em um ciclo de alimentação de recirculação em circuito semifechado pressurizado, pode não ser apropriado usar tecnologia SCR ou FGD convencional para o controle de NO_x e SO_x . Equipamento existente é projetado para operação em pressão próxima da ambiente, e é projetado, em geral, para tais composições de gás de processo diferentes. Além disso, uma maior pressão do gás de escape irá aumentar a probabilidade de descamação e entupimento quando

uma pasta alcalina for empregada para FGD. Isto significa que a depuração deve acontecer em uma coluna aberta (de tamanho maior do que aquela com empanque). Com relação a SCR, é desejável eliminar a necessidade de manipulação de NH_3 no local. Além disso, a redução de NO_x em N_2 e H_2O contribui para a contaminação adicional do fluido de trabalho recirculante.

[0010] Tecnologias, tal como o conceito de "câmara de chumbo" proposto pela Air Products, são mais promissoras para uso em um ciclo de acionamento direto pressurizado; contudo, estas também apresentam desvantagens significativas. Enquanto o NO_x e o SO_x são capazes de serem oxidados entre si em espécies ácidas terminais na presença de excesso de O_2 e H_2O líquido, a ótima relação de NO_x - SO_x não pode ser absolutamente controlada e é grandemente dependente do desempenho do processo a montante. Isto se deve ao fato de estas espécies serem impurezas derivadas de combustível. Visto que uma quantidade mínima de NO_2 é necessária para se obter uma remoção quase total de SO_3 , o efetivo tempo de residência na coluna de depuração deve ser suficientemente grande a fim de converter NO em NO_2 suficiente (bem como permitir que NO_2 se dissolva). Isto leva ao superdimensionamento conservador da coluna a fim de atender às necessidades de transferência de massa, em oposição aos requisitos de transferência térmica. A alternativa a um maior tempo de residência é a de aumentar a concentração NO_2 . Em um sistema de recirculação, há abordagens engenhosas para superar este dilema. Isto pode ser facilitado em permitindo o deslizamento de NO_2 (ou a adição direta de NO_2 usando uma fonte externa) fora da coluna de tal modo que sua concentração possa se desenvolver no fluido de trabalho recirculante. Entretanto, isto aumenta o risco de corrosão e pode contribuir para as emissões gerais da instalação, caso não sejam dimensionadas e controladas corretamente. Além disso, a solução acídica criada por meio

das interações de "câmara de chumbo" facilita a dissolução de Hg e de outros metais vestigiais na solução de fase líquida. Este fenômeno pode ser problemático, dado que a remoção de metais pesados de uma solução ácida irá requerer um processamento especial.

[0011] A Enviro Ambient desenvolveu um mecanismo de remoção que emprega ozônio e peróxido de hidrogênio para oxidar NOx e SOx em ácidos. Enquanto se livra de diversas questões mencionadas acima, este sistema específico não pode prontamente explorar as interações catalíticas de NOx e SOx naturais que ocorrem rapidamente na presença de excesso de oxigênio e água em fase líquida em pressão elevada. Os custos incorridos são aumentados pela necessidade de múltiplos estágios para independentemente oxidar cada espécie. O resultado é o de que a quantidade total de oxidantes avançados necessários para remover NOx e SOx é muito maior do que é desejável.

[0012] O monóxido de carbono não é muitas vezes considerado para remoção em sistemas de energia, visto que os designs de combustão modernos especificamente almejam uma baixa formação de CO. Dentro de um fluido de trabalho rico em CO₂, entretanto, a dissociação de CO₂ em CO é viável, provendo outro percurso para formação além da combustão. Ademais, se a concentração oxigênio do processo de combustão não for adequadamente controlada, um ambiente enxuto de oxigênio poderá fortemente favorecer a formação de CO juntamente com hidrocarbonetos não queimados. Isto deve ser endereçado para impedir que emissões e impedir a carburização de metal. A injeção de um catalisador de oxidação pode ser efetiva para catalisar a oxidação de CO a CO₂, mas isto tipicamente ocorre apenas em tempos de residência extremamente longos em temperatura próxima da ambiente. À luz de preocupações anteriores, permanece a necessidade na técnica de sistemas e métodos adicionais adequados para a remoção de vários contaminantes em um fluxo gasoso, tal como um

gás de combustão.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[0013] A presente invenção refere-se, em vários aspectos, a sistemas e a métodos úteis na purificação de uma variedade de fluidos de processo. Em particular, a presente descrição pode se referir à purificação de produtos de combustão pressurizados incluindo, mas não limitados a gases, tais como gases de combustão. Por exemplo, os sistemas e os métodos podem ser particularmente úteis na remoção de gases, tais como SO_x, NO_x, hidrocarbonetos, CO, e outros gases inflamáveis. Em outras concretizações, os sistemas e os métodos podem ser úteis na remoção de líquidos, sólidos, ou semissólidos, tais como mercúrio, metais vestigiais, e particulados. Mais especificamente, os sistemas e os métodos podem ser efetivos para a remoção de uma ampla variedade de emissões e, portanto, benéficos para satisfazer regulamentos de emissões e/ou impedir maiores taxas de corrosão associada com a presença de vários materiais no fluido do processo a ser purificado. As concretizações de purificação da presente descrição podem ser aplicadas a ciclos de combustão de gás natural, ciclos de combustão de gás de síntese (por exemplo, do carvão), ciclos de produção de energia semifechados que utilizam CO₂ como um fluido de trabalho, e outros sistemas de combustão pressurizada. Em uma ou mais concretizações, qualquer sistema que requeira tratamento de um fluido de trabalho recirculante (ou não recirculado) em pressão elevada pode ser submetido aos sistemas e métodos presentemente descritos.

[0014] Em uma ou mais concretizações da presente descrição, o escape de turbina pressurizada entrará em um trocador de calor recuperativo quando for resfriado. O escape de turbina pressurizada pode conter, por exemplo, qualquer um ou mais dentre NO_x, SO_x, CO, O₂, CO₂, H₂O, hidrocarbonetos não queimados, H₂ e outros gases inflamáveis de não hidrocarbonetos, bem como Hg, outros metais vestigiais, e

outros particulados. Em uma configuração, o fluxo pode ser resfriado abaixo do ponto de condensação da água, e a condensação é formada no escape. Antes da formação de líquido, o escape é filtrado como uma fase de vapor através de um adsorvente ou absorvente, tal como carbono ativado granular (GAC), onde uma porção de Hg, metais vestigiais (por exemplo, vanádio e/ou arsênico), e particulados são capturados. Em concretizações onde tal fase líquida é formada, a fase líquida pode ser removida antes de o fluxo entrar em uma unidade de reação de oxidação, que pode ser um resfriador de contato direto (por exemplo, um depurador, um misturador, um injetor ou um componente semelhante configurado para por os gases em contato com um material aquoso para regulação térmica). A fase gasosa é resfriada gradualmente até próximo da temperatura ambiente por um fluxo recirculante de água que, por sua vez, foi resfriado por um aparelho de resfriamento externo, tal como uma torre de resfriamento. À medida que o gás é resfriado, SOx e NOx são convertidos em ácidos através de interação catalítica e da presença de oxigênio e água líquida livremente disponíveis. Os ácidos precipitam na água de escape de turbina de condensação e caem no fundo do depurador onde eles são removidos como parte do equilíbrio de massa líquida do depurador. O gás da fase de vapor continua a se mover para cima com teor de SOx e NOx residual bem como com o CO que foi oxidado de forma insignificante em CO₂.

[0015] Visto que o resfriador de contato direto é simplesmente dimensionado para resfriar o gás a uma temperatura de projeto (como em oposição à transferência de massa), o tempo de residência do gás na coluna não é suficientemente grande para permitir a completa conversão de todo o SOx e NOx em ácidos de fase líquida nem o CO em CO₂. Um sensor (seja a montante, seja a jusante do resfriador de contato direto) indica que a concentração de NOx, SOx, e CO está sendo

formada no fluido de reciclagem do sistema, dado o deslizamento na coluna. Um limite de concentração para uma ou mais das espécies é satisfeito e inicia a injeção de um oxidante avançado, seja a jusante e/ou no resfriador de contato direto. O oxidante pode ser injetado como parte do borrafo de água circulante ou como um fluxo independente na fase líquida ou na fase de vapor por meio de um dispositivo de mistura, tal como um injetor venturi. Além de prover um oxidante avançado, a injeção pode ser também usada para acrescentar água resfriada como um suplemente ao mecanismo de resfriamento principal do depurador. A injeção de ozônio (O_3), peróxido (H_2O_2), e/ou outro oxidante avançado catalisa a oxidação de NO em NO_2 , de SO_2 em SO_3 , e de CO em CO_2 , reduzindo assim o tempo de residência total necessário no depurador para a remoção total das impurezas através da oxidação e da dissolução. Outros contaminantes no fluxo de escape são igualmente submetidos à oxidação neste ponto. Por exemplo, hidrocarbonetos não queimados serão oxidados em CO_2 e H_2O , e outros gases inflamáveis serão oxidados para formar CO_2 , SO_2 , NO_2 , e/ou H_2O . Em concretizações preferidas, o oxidante avançado é injetado no resfriador de contato direto ou imediatamente a montante deste, de modo a substancialmente impedir a precipitação de ácido quando na presença da água. Em várias concretizações, contudo, o oxidante avançado pode ser injetado em um ou mais pontos a jusante a partir do escape da turbina até e incluindo a entrada no resfriador de contato direto. Isto pode ser vantajoso para se obter uma maior taxa de oxidação, especialmente para CO. O oxidante avançado benéficamente catalisa a oxidação de quaisquer combustíveis não queimados e outros compostos oxidáveis presentes no fluxo de escape.

[0016] Opcionalmente, o fluxo de processo pode ser aquecido por um ou mais fluxos no sistema. Por exemplo, o calor do fluxo de escape da turbina ou do fluxo de respiro de pós-oxidação limpo pode ser utili-

zado. Isto pode ser particularmente benéfico para aquecer um fluxo do processo com uma alta concentração de CO a uma temperatura preferida antes de passar o fluxo em um leito catalítico de oxidação. O fluxo de saída do reator de leito catalítico pode ser então resfriado contra o fluxo de entrada antes da ventilação.

[0017] O oxidante é continuamente acrescentado em uma taxa suficiente para reduzir as concentrações de impurezas abaixo de seus limites de fluxo de reciclagem permissíveis máximos. A injeção de oxidante não apenas reduz o tempo de residência total necessário para remoção de impurezas, mas também responde por qualquer desequilíbrio no excesso de O₂ e NO que possa dificultar a remoção total de impurezas, dada a falta de reagentes que possam existir.

[0018] Como um sistema de alta pressão, a oxidação catalítica NO_x/SO_x é usada como o meio principal de remoção de gás ácido em massa com uma injeção de oxidante avançado que serve como uma etapa de polimento para remover NO_x e SO_x residuais e qualquer CO. Em algumas concretizações, a coluna de reação de oxidação é dimensionada para o resfriamento do gás de fluxo reciclado sem o tempo de residência adicional para interações químicas, com o fluxo de oxidante avançado controlado para prover a taxa de remoção necessária. A intenção desta abordagem é a de limitar as despesas de capital e o de incorrer maiores despesas de operação apenas conforme necessário com a injeção de oxidantes suplementares.

[0019] Em uma ou mais concretizações, a presente descrição pode prover um sistema para oxidação de uma ou mais espécies em um fluxo do processo. Por exemplo, o sistema pode compreender uma linha de fluxo de processo configurada para a passagem do fluxo de processo incluindo uma ou mais espécies; uma unidade de reação de oxidação configurada para receber o fluxo de processo; uma linha de entrada de água configurada para a passagem de água para a unida-

de de reação de oxidação; uma linha de oxidante avançado configurada para a passagem de um oxidante avançado para uma ou mais dentre uma linha de fluxo de processo, a linha de água, e a unidade de reação de oxidação; uma linha de saída de água configurada para a remoção de água da unidade de reação de oxidação; e uma linha de produto configurada para a remoção de um produto da unidade de reação de oxidação. Em outras concretizações, o sistema pode ser definido em relação a uma ou mais das seguintes constatações, que podem ser combinadas em qualquer ordem e número.

[0020] Uma ou mais espécies na linha de processo podem incluir um ou mais dos seguintes: um gás ácido, monóxido de carbono, e um hidrocarboneto.

[0021] Uma ou mais espécies na linha de processo pode incluir um ou mais dentre NO_x, SO_x, CO, um hidrocarboneto, H₂, COS, e H₂S.

[0022] A unidade de reação de oxidação pode ser uma coluna de depuração provida de empanque ou um separador de água.

[0023] A unidade de reação de oxidação pode ser configurada para receber a água e o fluxo de processo em uma configuração oposta.

[0024] O oxidante avançado pode compreender um material diferente de O₂ que é adequado para prover uma espécie reativa de oxigênio *in situ*.

[0025] O oxidante avançado pode compreender um material que é adequado para a formação *in situ* de um radical hidroxila ou um radical peridroxila.

[0026] O oxidante avançado pode compreender um material com um potencial de redução que é maior do que 0,96 volts em relação ao Eletrodo de Hidrogênio Normal (NHE).

[0027] O oxidante avançado pode ser selecionado do grupo que consistem em peróxidos, superóxidos, ozônio, halo-óxidos, e combinações dos mesmos.

[0028] O oxidante avançado pode ser um composto de halo-óxidos que apresenta a fórmula X_zO_y , onde X é Cl, Br ou I, e, se X for CL, então z será 1 e y será 1, 2, 3 ou 4; se X for Br, então z será 1 e y será 1, 2, 3 ou 4; e se X for I, então z será 1 e y será 3.

[0029] O sistema pode compreender uma unidade de filtro a montante da unidade de reação de oxidação.

[0030] O sistema pode compreender um analisador na disposição com a linha de produto e configurado para medir uma concentração de uma ou mais espécies na linha de produto.

[0031] O sistema pode compreender um controlador em uma disposição de trabalho com o analisador e configurado para controlar a passagem do oxidante avançado através da linha de oxidante avançado.

[0032] Em algumas concretizações, a descrição pode prover um sistema para a produção de energia. Por exemplo, o sistema pode compreender: um combustor configurado para receber um combustível de hidrocarboneto, um oxidante, e um fluxo que compreende CO_2 comprimido e configurado para a saída de um fluxo de processo de combustão; uma turbina configurada para expandir o fluxo de processo de combustão para produzir energia e emitir um fluxo de processo de escape da turbina; um trocador de calor configurado para resfriar o fluxo de processo de escape de turbina e emitir um fluxo de processo resfriado; e um compressor configurado para receber um fluxo de reciclagem, onde o sistema para a produção de energia é combinado com o sistema para oxidação de uma ou mais espécies em um fluxo de processo, conforme descrito de outra maneira aqui, de tal modo que a unidade de reação de oxidação fique posicionada a jusante do trocador de calor e a montante do compressor.

[0033] Em algumas concretizações, a descrição pode prover um método para oxidar uma ou mais espécies em um fluxo de processo.

Por exemplo, o método pode compreender: prover o fluxo de processo compreendendo uma ou mais espécies; passar o fluxo de processo compreendendo uma ou mais espécies através de uma unidade de reação de oxidação de tal modo que o fluxo de processo compreendendo uma ou mais espécies se misture com um fluxo aquoso; por em contato o fluxo de processo compreendendo uma ou mais espécies com um oxidante avançado, um ou ambos de dentro da unidade de reação de oxidação e a montante da unidade de reação de oxidação; retirar a água da unidade de reação de oxidação; retirar um fluxo de produto da unidade de reação de oxidação, onde pelo menos uma porção de uma ou mais espécies é oxidada pelo oxidante avançado. Em outras concretizações, o método pode ser definido em relação a uma ou mais das seguintes constatações, que podem ser combinadas em qualquer ordem e número.

[0034] Uma ou mais espécies no fluxo de processo podem incluir um ou mais dos seguintes: um gás ácido, monóxido de carbono, e um hidrocarboneto.

[0035] Uma ou mais espécies no fluxo de processo podem incluir um ou mais dentre NO_x, SO_x, CO, um hidrocarboneto, H₂, COS, e H₂S.

[0036] A unidade de reação de oxidação pode ser uma coluna de depuração provida de empanque ou um separador de água.

[0037] A unidade de reação de oxidação pode ser configurada para receber a água e o fluxo de processo em uma configuração oposta.

[0038] O oxidante avançado pode compreender um material diferente de O₂ que é adequado para prover espécies reativas de oxigênio *in situ*.

[0039] O oxidante avançado pode compreender um material que é adequado para a formação *in situ* de um radical hidroxila ou um radical peridroxila.

[0040] O oxidante avançado pode compreender um material com um potencial de redução que é maior do que 0,96 volts em relação ao Eletrodo de Hidrogênio Normal (NHE).

[0041] O oxidante avançado pode ser selecionado do grupo que consistem em peróxidos, superóxidos, ozônio, halo-óxidos, e combinações dos mesmos.

[0042] O oxidante avançado pode ser um composto de halo-óxido que apresenta a fórmula X_zO_y , onde X é Cl, Br ou I, e, se X for Cl, então z será 1 e y será 1, 2, 3 ou 4; se X for Br, então z será 1 e y será 1, 2, 3 ou 4; e se X for I, então z será 1 e y será 3.

[0043] O método pode compreender a reciclagem de pelo menos parte da água retirada da unidade de reação de oxidação para uma fonte de água.

[0044] O método pode compreender analisar o fluxo de reciclagem para medir uma concentração de uma ou mais espécies no fluxo de produto.

[0045] O método pode compreender ajustar uma concentração do oxidante avançado em contato com o fluxo de processo com base na concentração de uma ou mais espécies medidas no fluxo de produto.

[0046] Em algumas concretizações, a presente descrição pode especificamente prover um método para a produção de energia. Por exemplo, o método pode compreender: queimar um combustível com um oxidante na presença de CO_2 comprimido para formar um fluxo de processo de combustão compreendendo uma ou mais espécies; expandir o fluxo de processo de combustão em uma turbina para produzir energia e emitir um fluxo de processo de escape da turbina; resfriar o fluxo de processo de escape da turbina em um trocador de calor recuperador para prover um fluxo de processo resfriado, onde o método para a produção de energia é combinado com um método para oxidar uma ou mais espécies em um fluxo de processo, conforme descrito de

outra forma aqui, de tal modo que o fluxo de processo compreendendo uma ou mais espécies passadas através da unidade de reação de oxidação compreenda o fluxo de processo resfriado provido do trocador de calor recuperador. Tal método pode ser adicionalmente definido em relação a uma ou mais das seguintes constatações, que podem ser combinadas em qualquer ordem e número.

[0047] O método pode compreender filtrar o fluxo de escape de turbina ou o fluxo de processo resfriado do trocador de calor recuperador, ou ambos, para remover um ou mais dentre um particulado, mercúrio, vanádio, e arsênico dos mesmos.

[0048] O método pode compreender comprimir um fluxo compreendendo CO₂ em uma pressão adequada para entrada no combustor.

[0049] O método pode compreender passar o fluxo comprimido compreendendo CO₂ através do trocador de calor recuperador de tal modo que o fluxo comprimido compreendendo CO₂ seja aquecido contra o fluxo de processo de escape da turbina.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

[0050] A Figura 1 é um diagrama de fluxo de um sistema de produção de energia onde um fluxo de produto de combustão é tratado para a remoção de uma ou mais espécies, de acordo com uma concretização da presente descrição;

[0051] a Figura 2 é um diagrama de fluxo de um sistema onde um fluxo de processo é tratado para a remoção de uma ou mais espécies, de acordo com uma concretização da presente descrição; e

[0052] a Figura 3 é um diagrama de fluxo de um método para a produção de energia e para o tratamento de um fluxo de processo para a remoção de uma ou mais espécies, de acordo com uma concretização da presente descrição.

DESCRIÇÃO DETALHADA

[0053] Alguns aspectos da presente descrição serão agora descri-

tos mais completamente adiante com referência aos desenhos anexos, nos quais são mostradas algumas, mas nem todas as implementações da descrição. Certamente, várias implementações da descrição poderão ser expressas em muitas formas diferentes e não devem ser construídas como limitadas às implementações aqui apresentadas; de preferência, estas implementações exemplificativas são providas de modo que esta descrição seja minuciosa e completa, e transmita por completo o escopo da descrição para aqueles versados na técnica. Conforme usadas na especificação, e nas reivindicações anexas, as formas singulares "um/uma" e "o/a" incluem referências plurais, a menos que o contexto claramente especifica de outro modo.

[0054] Em uma ou mais concretizações, a presente descrição provê métodos e sistemas para a remoção de uma ou mais espécies de um fluxo de processo. Conforme aqui usado, o termo "espécies" destina-se a abranger qualquer impureza, contaminante, poluente, ou material residual que possa estar presente em um fluxo de processo e seja desejado para a remoção dos mesmos. As espécies para remoção podem particularmente incluir gases ácidos, monóxido de carbono, hidrocarbonetos não queimados ou outros combustíveis não queimados, outros materiais inflamáveis, metais e outros particulados. Exemplos não limitativos de espécies adequadas para a remoção de acordo com uma ou mais concretizações da presente descrição incluem NO_x, SO_x, CO, hidrocarbonetos (por exemplo, metano, H₂, COS, H₂S, NH₃, mercúrio, vanádio, arsênico e fuligem.

[0055] Os presentes sistemas e métodos são particularmente adequados para uso na remoção de uma ou mais espécies de um fluxo de processo em um ciclo de geração de energia. Mais especificamente, o ciclo de geração de energia pode ser um ciclo com um fluido de trabalho recirculante de alta pressão (por exemplo, um fluido circulante de CO₂ ou outro fluido circulante). Sistemas e métodos de produção de

energia exemplificativos aos quais pode ser aplicada a presente descrição são descritos na Patente Norte-Americana No. 8.596.075, para Allam et al., na Patente Norte-Americana No. 8.776.532, para Allam et al., na Patente Norte-Americana No. 8.869.889, para Palmer et al., na Patente Norte-Americana No. 8.959.887 para Allam et al., na Patente Norte-Americana No. 8.986.002, para Palmer et al., na Patente Norte-Americana No. 9.410.481, para Palmer et al., na Patente Norte-Americana No. 9.523.312 para Allam et al., na Patente Norte-Americana No. 9.546.814, para Allam et al., e na Publicação de Patente Norte-Americana No. 2013/0118145 para Palmer et al., as descrições das quais são aqui incorporadas para referência. Assim, os sistemas e métodos atualmente descritos podem incorporar qualquer um ou mais dos componentes e/ou condições de operação descritas nos documentos referenciados.

[0056] Em uma ou mais concretizações de produção de energia da presente descrição, um fluido de trabalho recirculante é introduzido em um combustor juntamente com combustível e oxidante a fim de gerar um fluxo de fluido de alta pressão e alta temperatura composto de H_2O , CO_2 e de uma ou mais espécies adicionais, conforme descrito de outra maneira aqui, o fluxo de fluido sendo configurado para acionar uma turbina de expansão e formar um escape de turbina. Esta mistura de produtos de combustão e fluido de trabalho circulante pode particularmente incluir gases ácidos, tais como NO_x , SO_x , CO , e combustível não queimado (por exemplo, metano). Embora sendo particularmente adequada para uso em um processo de combustão, é entendido que a presente descrição refere-se ao tratamento de qualquer fluxo de processo incluindo uma ou mais impurezas, particularmente um ou mais gases ácidos. Assim, o termo "fluxo de processo" destina-se a indicar qualquer fluxo produzido em um processo de tal modo que o fluxo inclua um gás ácido (ou outras espécies, conforme aqui descrito de ou-

tro modo) sujeito à remoção por meio dos métodos e sistemas adicionalmente aqui descritos. Desse modo, um fluxo de processo, conforme usado aqui, pode ser um fluxo de escape de combustor ou um fluxo de escape da turbina de um processo de produção de energia. Embora a descrição adicional possa descrever os métodos e sistemas em relação a um processo de combustão, tal descrição é exemplificativa, destina-se a prover uma descrição completa da invenção em relação a uma concretização exemplificativa, e não se destina a excluir ou a desistir da aplicação dos métodos e sistemas descritos para processar fluxos que surjam de outros processos.

[0057] Em uma ou mais concretizações, o fluxo de processo para a remoção de uma ou mais espécies é preferivelmente pressurizado. Por exemplo, o fluxo de processo pode estar em uma pressão de cerca de 1,5 bar ou mais, de cerca de 2 bar ou mais, de cerca de 5 bar ou mais, de cerca de 10 bar ou mais, de cerca de 20 bar ou mais, ou de cerca de 50 bar ou mais (por exemplo, até uma pressão que seja consistente com dispositivos de engenharia modernos, por exemplo, de até 300 bar, ou de cerca de 10 bar a cerca de 100 bar. A capacidade de se alcançar a oxidação para remoção de uma ou mais espécies pode ser particularmente benéfica de acordo com a presente descrição enquanto da operação em uma maior pressão, uma vez que é entendido que várias reações podem proceder com taxas que são dependentes da pressão. Por exemplo, a operação em uma pressão maior pode aperfeiçoar a reação onde a atividade de reação é uma função da pressão elevada ao cubo. Desse modo, a presente descrição pode ser particularmente benéfica para prover aperfeiçoamentos não lineares em química de reação devido à capacidade de operar em uma maior pressão.

[0058] O fluxo de processo antes da remoção de uma ou mais espécies é preferivelmente resfriado de forma substancial em uma tem-

peratura acima da ambiente ou através da recuperação ou de outro meio. Em concretizações relacionadas a um ciclo de produção de energia, depois que o fluxo de processo tenha passado por resfriamento, pelo menos uma porção do fluxo de processo tem que ser ventilada a fim de manter o equilíbrio de massa com o combustível e o oxidante de entrada enquanto o restante será reciclado de volta para o sistema. Portanto, é desejável remover a água derivada da combustão e os poluentes do gás ácido, principalmente SO_x e NO_x, bem como o monóxido de carbono e quaisquer hidrocarbonetos não queimados do fluido de trabalho antes que a reciclagem e/ou a ventilação ocorram.

[0059] Em algumas concretizações, pode ser benéfico resfriar o fluxo de processo antes da introdução de um oxidante avançado. Por exemplo, o fluxo de processo no qual é introduzido o oxidante avançado pode estar em uma temperatura de menos de cerca de 500°C, de menos de cerca de 400°C, de menos de cerca de 300°C, de menos de cerca de 200°C, ou de menos de cerca de 100°C (por exemplo, com um mínimo de cerca da temperatura ambiente). É possível, contudo, que reações de oxidação sejam executadas em uma variedade de temperaturas. Dessa forma, em várias concretizações, o oxidante avançado pode ser introduzido em um fluxo em qualquer faixa de pressão, como segue: cerca de 1000 °C a cerca de 50 °C; cerca de 1000 °C a cerca de 100 °C; cerca de 1000 °C a cerca de 200 °C; cerca de 500 °C a cerca de 30 °C; cerca de 400 °C a cerca de 50 °C; cerca de 300 °C a cerca de 100 °C; cerca de 200 °C a cerca de 30 °C; cerca de 150 °C a cerca de 20 °C; cerca de 150 °C a cerca de 30 °C; cerca de 100 °C a cerca de 20 °C; cerca de 90 °C a cerca de 30 °C; cerca de 70 °C a cerca de 35 °C.

[0060] Em uma ou mais concretizações da presente descrição, depois de opcionalmente resfriar o fluxo de processo, o fluxo de processo é passado para uma unidade de reação de oxidação. A unidade

de reação de oxidação pode ser qualquer dispositivo configurado para o resfriamento de contato direto do fluxo de processo. Desse modo, ela pode ser um depurador, um misturador, um injetor ou componente semelhante configurado para o contato dos gases com um material aquoso para a regulação térmica. Em particular, um ou mais fluxos de água resfriada (opcionalmente arrastados com um oxidante avançado) são injetados na unidade de reação de oxidação em um ou em múltiplos pontos. A unidade de reação de oxidação pode preferivelmente ser configurada para atender as seguintes funções: 1) resfriar o fluxo de processo para próximo da temperatura ambiente; 2) separar a água do fluxo de processo; 3) e remover as espécies indesejadas (por exemplo, SO_x, NO_x, CO, e hidrocarbonetos não queimados) do fluxo de processo.

[0061] Em algumas concretizações, os presentes sistemas e métodos podem incluir uma ou mais unidades de filtração. Preferivelmente, a unidade de filtração inclui um adsorvente, tal como carbono ativado granulado (GAC), e tal unidade de filtração pode ser colocada em um ou mais pontos relevantes em um sistema, conforme descrito aqui, onde a captura de metais pesados (por exemplo, mercúrio, vanádio, arsênico, etc.) pode ser uma captura na fase de vapor antes da introdução de um oxidante avançado. A unidade de filtração pode ser posicionada a montante ou a jusante de um ponto onde o fluxo de processo é resfriado ao ponto de condensação da água; no entanto, a unidade de filtração é preferivelmente posicionada a montante de qualquer ponto onde o oxidante avançado pode ser injetado a fim de impedir a desativação de quaisquer componentes de filtração ativos.

[0062] É entendido aqui que os termos "gás" e "vapor" são intercambiáveis. Embora seja comum afirmar que o termo "gás" implica que todo o material esteja na fase gasosa em temperatura ambiente e que o termo "vapor" implica que um material bifásico compreendendo

uma mistura das fases gasosa e líquida em temperatura ambiente, para fins da presente descrição, o uso do termo "gás" não deve ser visto como impedindo a presença de qualquer material de fase líquida, e o uso do termo "vapor" deve ser visto como requerendo a presença de pelo menos algum material de fase líquida. Desse modo, no uso dos termos "gás" e "vapor", é entendido que uma porção do material possa ou não estar em uma fase líquida, a menos que especificamente indicado.

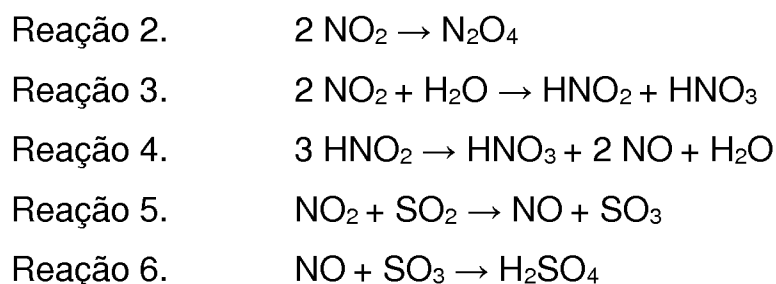
[0063] Antes de entrar na unidade de reação de oxidação, uma porção de qualquer SO_2 e NO (tal como derivado da combustão) será convertida em SO_3 e NO_2 através de mecanismos de reação de $\text{NO}/\text{O}_2/\text{SO}_2$ de fase gasosa. À medida que o fluxo de processo entra na unidade de reação de oxidação e continua a resfriar na presença de uma lavagem com água (sem oxidante), SO_3 e NO_2 serão dissolvidos em água na fase líquida. Estes SO_2 e NO continuarão a oxidar na fase de vapor à medida que o fluxo de processo se move através da unidade de reação de oxidação. Qualquer água na fase de vapor se condensará à medida que o resfriamento continua. Isto irá adicionalmente facilitar a formação e a remoção de H_2SO_4 e HNO_3 na fase líquida. Quaisquer $\text{SO}_x/\text{NO}_x/\text{CO}$ e hidrocarbonetos que não foram previamente removidos serão removidos pelos oxidantes avançados na unidade de reação de oxidação. Os presentes sistemas e métodos são capazes de utilizar as condições exclusivas do sistema e o mecanismo de reação de $\text{NO}_x/\text{SO}_x/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ para reduzir o consumo dos oxidantes avançados, e, portanto, reduzir o custo de operação do sistema de remoção.

[0064] Em uma ou mais concretizações, um oxidante avançado pode ser produzido em um ou mais locais no fluxo de processo e em um ou mais níveis de temperatura. Conforme notado acima, o oxidante avançado pode ser diretamente provido na unidade de reação de oxi-

dação. Alternativa ou adicionalmente, o mesmo oxidante avançado ou um oxidante avançado diferente podem ser providos a montante a partir da unidade de reação de oxidação onde o fluxo de processo pode estar em uma temperatura mais alta. Isto pode permitir a seletiva remoção de qualquer NO_x, SO_x e CO. Assim, é entendido que o uso do termo "unidade de reação de oxidação" não deve ser visto como limitando a localização de reação(ções) de oxidação dentro do sistema. Enquanto a oxidação pode preferivelmente ocorrer dentro da unidade de reação de oxidação, é entendido que pelo menos uma porção da(s) reação(ções) pode ocorrer a montante da unidade de reação de oxidação dependente do local de injeção do(s) oxidante(s) avançado(s). Desse modo, a unidade de reação de oxidação pode, em algumas concretizações, operar principalmente como um dispositivo de separação para a remoção de um ou mais produtos de reação de oxidação.

[0065] Em concretizações onde o fluxo de processo é um fluxo de escape de um ciclo de produção de energia, o sistema de energia é preferivelmente operado em alta pressão com excesso de oxigênio. O fluxo de processo que sai da turbina está na pressão acima de 10 bar com concentração de oxigênio acima de 0,1% molar. O gás de combustão que sai da turbina é direcionado para um trocador de calor onde ele é substancialmente resfriado a uma temperatura acima da ambiente antes de ser provido para a unidade de reação de oxidação. A condensação da água derivada da combustão acontece na extremidade inferior do trocador de calor. Nesta região, conforme já descrito acima, parte do SO₂ e do NO é convertida em SO₃ e NO₂ através do mecanismo de reação de NO/O₂/SO₂ de fase gasosa. Em seguida, SO₃ e NO₂ se dissolvem na água condensada derivada da combustão para formar H₂SO₄ e HNO₃ no trocador de calor. O mecanismo de reação pode ser mostrado de acordo com as seguintes reações:





[0066] Conforme descrito acima, a presença de O_2 em um fluxo de processo tratado de acordo com a presente descrição (seja presente em excesso a partir de um processo de combustão ou acrescentado ao fluxo de processo) pode ser benéfica para reduzir a quantidade de oxidantes avançados que têm que ser acrescentados. Desse modo, é entendido que O_2 pode ser um oxidante acrescentado - isto é, um oxidante avançado pode ser acrescentado além de O_2 , e a relação de O_2 - oxidante avançado que é acrescentado ao fluxo de processo de combustão pode variar. Assim, a presente descrição pode expressamente excluir a presença e/ou a adição de O_2 em um fluxo de processo como um oxidante avançado. Em algumas concretizações, O_2 pode estar presente em um fluxo de processo em uma quantidade de até 0,1% molar, 0,2% molar, 0,5% molar, 1% molar ou 2% molar sem ser considerado como sendo parte do oxidante avançado que é acrescentado de acordo com a presente descrição. Preferivelmente, o fluxo de processo não inclui nenhum O_2 ou inclui O_2 em uma concentração de cerca de 0,01% molar a cerca de 2% molar, de cerca de 0,05% molar a cerca de 1,5% molar, ou cerca de 0,1% molar a cerca de 1% molar.

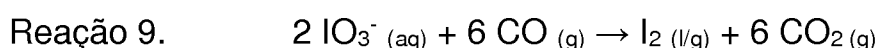
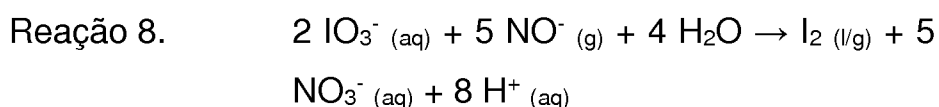
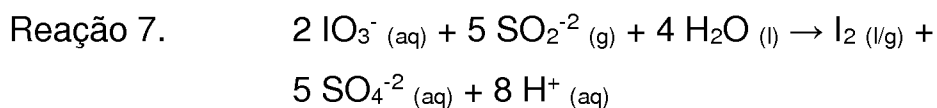
[0067] Embora um sistema de alta pressão que utiliza excesso de oxigênio possa ser preferido em algumas concretizações (conforme discutido acima), a presente descrição também abrange sistemas de baixa pressão, incluindo sistemas onde o excesso de oxigênio não está presente. Um sistema de "baixa pressão" pode, em algumas concretizações, ser definido como um sistema que opera com um escape em uma pressão de menos de 2 bar. É entendido que tais sistemas de

baixa pressão podem requerer uma entrada maior de oxidantes avançados para conseguir uma ótima remoção de NO_x, SO_x e/ou CO.

[0068] Uma variedade de oxidantes avançados pode ser adequada para uso de acordo com a presente descrição. Em algumas concretizações, o termo "oxidante avançado" pode abranger qualquer material comumente reconhecido como aceitável em processos de oxidação avançados. Em algumas concretizações, o termo "oxidante avançado" pode abranger qualquer material diferente de O₂ que proveja espécies reativas de oxigênio *in situ*. Em algumas concretizações, o termo "oxidante avançado" pode abranger qualquer material configurado para a formação *in situ* de um radical hidroxila. Em algumas concretizações, o termo "oxidante avançado" pode abranger quaisquer moléculas, compostos, ou a combinação dos mesmos, seja na forma de um gás(gases), líquido(s), sal(sais) aquoso(s), ou sólido(s) dissolvido(s) (isto é sólido(s) dissolvido(s) que forma(m) uma suspensão), ou gás(gases) dissolvido(s), cujo potencial de redução é maior do que 0,96 V (volts) em relação ao Eletrodo de Hidrogênio Normal (NHE). O potencial de redução pode ser diretamente medido, por exemplo, usando um potenciostato de três eletrodos ou dispositivo similar. Em certas concretizações, o termo "oxidante avançado" pode abranger um material ou qualquer combinação dos materiais que são aqui expressamente exemplificados.

[0069] Como exemplos, oxidantes avançados adequados para uso de acordo com a presente descrição podem incluir um ou uma combinação de um peróxido, um superóxido, ozônio, ou um halo-óxido. Um halo-óxido pode ser um composto que apresenta a fórmula X₂O_y, onde X é Cl, Br, ou I, e, se X for Cl, então z será 1 e y será 1, 2, 3, ou 4; se X for Br, então z será 1 e y será 1, 2, 3, ou 4; se X for I, então z será 1 e y será 3. Contraíons adequados exemplificativos para halo-óxidos incluem metais alcalinos ou alcalino-terrosos. Como exemplos especí-

ficos, as reações 7-9 mostram as reações entre iodato (IO_3^-) e SO_2 , NO , e CO , respectivamente.



[0070] O oxidante avançado pode ser acrescentado ao fluxo de processo em um ou mais locais em todo o sistema para atingir o nível desejado de oxidação. A quantidade de oxidante avançado que é acrescentada ao fluxo de processo pode variar com base no tipo de espécies presentes a serem removidas, na concentração de uma ou mais espécies a serem removidas, e na cinética de reação, que pode se basear na pressão das condições de operação. Em uma ou mais concretizações, a concentração total do oxidante avançado que é acrescentado pode estar na faixa de cerca de 0,1 de percentagem em mol a cerca de 20 de percentagem em mol com base na composição total do fluxo de processo (incluindo o oxidante avançado).

[0071] Em uma ou mais concretizações da presente descrição, um ou mais oxidantes avançados na fase gasosa, líquida e de vapor podem ser injetados na unidade de reação de oxidação. O oxidante avançado pode ser provido em uma solução aquosa e particularmente pode ser injetado em um fluxo de água que entra na unidade de reação de oxidação. Preferivelmente, o oxidante avançado entra em uma seção superior da unidade de reação de oxidação. Um ou mais oxidantes avançados alternada ou adicionalmente podem ser injetados no fundo da unidade de reação de oxidação oposta à injeção do fluxo de processo de entrada. A configuração de injeção oposta pode criar turbulência de fluido para intensificar a mistura do fluxo de processo e do(s) oxidante(s) avançado(s). A taxa de fluxo dos oxidantes avançados

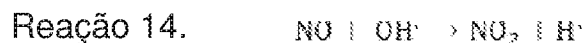
dos pode ser ajustada com base na concentração de uma ou mais espécies para remoção presente na saída da unidade de reação de oxidação. Assim, o sistema pode particularmente incluir um ou mais detectores de gás, de líquido e/ou de massa. Em algumas concretizações, o detector pode incluir um ou mais dentre um cromatograma de gás (GC), um espectrômetro de massa (MS), um GC/MS, um cromatograma de líquido de alto desempenho (HPLC), ou semelhante. Tal detector pode ser de outro modo referenciado aqui como um analisador.

[0072] Os oxidantes avançados podem ser opcionalmente decompostos para gerar intermediários altamente reativos, tais como radicais hidroxila (OH.) e peridroxila (.HO₂) antes da injeção na unidade de reação de oxidação. Isto pode ser eficaz para intensificar a eficiência de remoção e adicionalmente reduzir o consumo dos oxidantes avançados. Pode ser feito de várias maneiras, tal como a oxidação catalítica de H₂O₂, a oxidação na presença de ozônio com catalisador, ou uma combinação de dois ou mais destes métodos.

[0073] Em uma concretização exemplificativa, um leito de catalisador para a decomposição de H₂O₂ pode ser catalisado por metais substancialmente puros, tais como ferro, prata, cobre, manganês e níquel e seus óxidos, tais como vários óxidos de ferro (III). A decomposição de H₂O₂ leva à formação de intermediários altamente reativos de radicais hidroxila e peridroxila para aumentar a taxa de oxidação de SO_x/NO_x/CO. Outros oxidantes avançados podem ser similarmente tratados para decomposição para formar um intermediário reativo. A decomposição de H₂O₂ na superfície de um metal pode proceder de acordo com as reações providas abaixo.



[0074] A oxidação de SO_x/NO_x/CO através do radical OH pode proceder de acordo com as reações mostradas abaixo.



[0075] Em uma ou mais concretizações, a presente descrição pode ser configurada particularmente para oxidação de CO. Por exemplo, um leito catalítico suplementar pode ser instalado a montante da unidade de reação de oxidação. O fluxo de CO₂/processo juntamente com o ozônio (excesso de injeção de água que entrou na fase de vapor) flui através do leito catalítico suplementar e oxida o CO em CO₂. Como exemplos não limitativos, o catalisador pode ser um metal do grupo de platina (PGM), tal como paládio ou platina, ou um óxido ou liga de cobalto, tal como Co₃O₄, ou óxido misto de Fe-Co. A adição do leito catalítico suplementar pode ser particularmente útil para seletivamente executar a oxidação de CO em CO₂ nas seguintes condições: 1) temperatura significativamente menor; 2) concentração inferior do agente de oxidação; e 3) um tempo de residência mais curto, que se traduz em menores volumes de reação.

[0076] Como um exemplo da implementação da presente descrição, um ciclo de produção de energia é ilustrado na Figura 1. Conforme visto aqui, um ciclo de produção de energia 100 inclui um combustor 105 onde uma alimentação de combustível carbonáceo 107 e uma alimentação de oxidante 109 são queimadas na presença de um fluxo de CO₂ de reciclagem 151 para formar um fluxo de processo de combustão de alta pressão e alta temperatura 11 que é expandido em uma turbina 115 para produzir energia com um gerador 117. O fluxo de escape 119 (isto é, um fluxo de processo, conforme aqui descrito) da turbina 120 em alta temperatura é resfriado em um trocador de calor recuperativo 120 para produzir um fluxo de escape de turbina resfriado 121, que tipicamente pode conter água, CO₂, e um conteúdo de uma

ou mais espécies para remoção, tais como NO_x, SO_x e CO. Opcionalmente, uma unidade de filtro 155 pode ser posicionada entre a turbina 119 e o trocador de calor 120. Alternativamente, a unidade de filtro 155 pode ser posicionada entre o combustor 105 e a turbina 115 de modo a filtrar o fluxo de processo de combustão 111. Alternativamente, a unidade de filtro 155 pode ser incorporada na linha que passa através do trocador de calor 120 de modo que a filtração ocorra depois do resfriamento parcial do fluxo 119, mas antes que a condensação de vapor d'água no fluxo 119 possa ocorrer. Toda a porção de fluxo 121 pode entrar em uma unidade de reação de oxidação 125 que inclui um fluxo de oxidante avançado de entrada 127 e opcionalmente um fluxo de água de entrada 129. A água pode ser separada na unidade de reação de oxidação 125 e sair como fluxo 131. O fluxo de processo de CO₂ substancialmente puro 133 pode ser retirado para sequestro e/ou usos secundários, tal como uma maior recuperação de óleo. O fluxo de reciclagem 137 pode compreender CO₂ substancialmente puro, e este fluxo de reciclagem pode ser comprimido no compressor 140 para formar um fluxo de CO₂ de reciclagem de alta pressão 147. O fluxo de reciclagem 137 pode ser considerado um fluxo de processo em que o CO₂ pode ser um produto do sistema de purificação. Em algumas concretizações, o fluxo de escape de turbina resfriado 121 pode ser dividido de modo que o fluxo 123 seja uma primeira fração que é introduzida na unidade de contato 125 e o fluxo 124 seja uma segunda fração que é desviada da unidade de contato e que é combinada com o fluxo de reciclagem 137. Caso desejado, uma quantidade adicional de oxidante avançado pode ser introduzida, por exemplo, em um ou mais fluxos, o fluxo 119, o fluxo 121, o fluxo 123 e o fluxo 124. O fluxo de CO₂ de reciclagem de alta pressão 147 é passado para o trocador de calor recuperativo 120 onde ele é aquecido contra o fluxo de escape de turbina de resfriamento 119 e deixa como o fluxo 151 para entrada

no combustor 105. O antecedente representa assim um exemplo de como uma ou mais impurezas ou poluentes podem ser removidos de um fluxo de processo, cujo fluxo de processo não precisa ser limitado a um fluxo de processo de combustão para o exemplo da Figura 1.

[0077] Em uma ou mais concretizações da presente descrição, a taxa na qual o oxidante avançado é provida para o fluxo de processo (diretamente, em um fluxo aquoso acrescentado, ou à unidade de reação de oxidação) poderia ser variada como uma função da química a jusante que é analisada. Devido ao maior custo dos oxidantes avançados, a capacidade de prover controles precisos para as adições estequiométricas dos oxidantes avançados pode ser altamente desejada. A presente descrição pode, portanto, abranger concretizações onde a química de um ou mais fluxos é analisada, e a taxa de adição do oxidante avançado é controlada com base na concentração de um ou mais materiais em um ou mais dos fluxos de saída.

[0078] Um sistema e um método para o controle da entrada de um oxidante avançado em um fluxo de processo estão exemplificados na Figura 2. Conforme visto nessa Figura, um fluxo de processo é emitido na linha 221 a partir de um sistema de produção 201. O sistema de produção 201 pode ser um ciclo de produção de energia, tal como um ciclo de produção de energia 100 da Figura 1. Contudo, o sistema de produção de energia 201 pode ser qualquer sistema onde um fluxo de processo é emitido, e onde o fluxo de processo inclui uma ou mais espécies adequadas para passar por uma reação de oxidação, conforme descrito aqui.

[0079] O fluxo de processo na linha 221 é introduzido em uma unidade de reação de oxidação 225, conforme aqui descrito de outra maneira. Um oxidante avançado de uma fonte de oxidante avançado 260 é introduzido na unidade de reação de oxidação 225 através da linha 229. Alternativa ou adicionalmente, o oxidante avançado na linha 229

pode ser passado para uma linha de água 227 a ser misturado com a água de uma fonte de água 270 antes da passagem na unidade de reação de oxidação 225. Embora não ilustrado, é entendido que o oxidante avançado da fonte de oxidante avançado 260 (sozinho ou em combinação com água da fonte de água 270) pode ser introduzido diretamente na linha 221 a montante da unidade de reação de oxidação 225. Isto pode ser conduzido alternativa ou adicionalmente para a entrada diretamente na unidade de reação de oxidação 225.

[0080] A água sai da unidade de reação de oxidação 225 através da linha 231, e um fluxo de reciclagem sai na linha 237. O fluxo de reciclagem pode ser considerado um fluxo de processo. O fluxo de reciclagem pode tipicamente compreender CO_2 como um produto da reação de oxidação e/ou como um produto reciclado do fluxo de processo (por exemplo, quando CO_2 for usado como um fluido de trabalho em um ciclo de produção de energia). O fluxo de reciclagem na linha 237 pode ser um fluxo substancialmente puro de CO_2 . Em outras concretizações, o fluxo de reciclagem na linha 237 pode incluir um conteúdo de uma ou mais espécies para remoção. As condições do processo podem ser tais que certo conteúdo e uma ou mais espécies para remoção possam ser aceitáveis ou esperados. Isto pode indicar que a adição do oxidante avançado está em um nível desejado ou que o oxidante avançado não é necessário. A concentração de uma ou mais espécie pode ser medida por um analisador 280 ou outro dispositivo de medição (por exemplo, um GC MS, GC/MS, HPLC, ou semelhante). O analisador 280 pode estar em comunicação com uma unidade de controle 290 via uma entrada de controle 281 por meio da qual um valor medido é distribuído do analisador 280 para a unidade de controle 290. A unidade de controle 290 pode executar um ou mais algoritmos predefinidos que considera uma variedade de entradas, incluindo o fluxo de massa através do sistema, o conteúdo de oxigênio em uma ou

mais linhas, a estequiometria de reação no sistema de produção 201, e o conteúdo de uma ou mais espécies na linha 237. A unidade de controle 290 pode então prover pelo menos uma saída de controle 291 para um ou mais dentre a fonte de água 270, a fonte de oxidante avançado 260, a linha de oxidante avançado 229, e a linha de água 227. Por exemplo, a saída de controle 291a pode ativar uma bomba (não mostrada) na fonte de oxidante avançado 260, e/ou a saída de controle 291b pode ativar uma bomba (não mostrada) na fonte de água 270. Adicional ou alternativamente, a saída de controle 291a pode ativar uma válvula (não mostrada) na linha de oxidante avançado 229 e/ou saída de controle pode ativar uma válvula (não mostrada) na linha de água 227. O sinal de saída pode fazer com que uma quantidade menor ou maior do oxidante avançado na linha 229 e/ou da água na linha 227 seja dispensada na unidade de reação de oxidação 225. Uma faixa de concentração aceitável específica para uma ou mais impurezas, contaminantes, ou materiais residuais pode ser predefinida, e como a concentração de qualquer de uma ou mais espécies excede a faixa predefinida, o analisador 280 que está medindo a concentração das ditas espécies pode dispensar o sinal de saída para o controlador, que, por sua vez, pode sinalizar a injeção apropriada do oxidante avançado no sistema. A injeção do oxidante avançado pode continuar até que o analisador 280 registre um retorno para a faixa aceita para uma ou mais espécies, em cujo tempo a injeção do oxidante avançado pode ser reduzida ou completamente pausada. Desta forma, a presente descrição provê uma regulação de custo efetivo de ambas as despesas, a despesa de capital e a despesa de operação, relacionadas ao controle de emissões pela exploração simultânea das reações de oxidante e as interações catalíticas de alta pressão das espécies indesejadas.

[0081] Conforme pode ser visto a partir do antecedente, a presen-

te descrição provê, portanto, um sistema para oxidação de uma ou mais espécies em um fluxo de processo. O sistema pode incluir combinações dos seguintes componentes em várias concretizações: linhas para a passagem do fluxo de processo entre um ou mais dos componentes adicionais do sistema; pelo menos uma unidade de reação de oxidação (por exemplo, uma coluna de depuração provida de empanque, um separador de água, o outro componente configurado para a mistura direta do fluxo de processo com pelo menos água, que opcionalmente inclui o oxidante avançado); uma ou mais linhas para a passagem do oxidante avançado; uma ou mais linhas para a passagem de água; uma ou mais bombas para movimento do oxidante avançado; uma ou mais bombas para o movimento da água; um ou mais misturadores para combinar o oxidante avançado com água; uma ou mais válvulas para controlar o fluxo de oxidante avançado através de uma linha de oxidante avançado; uma ou mais válvulas para controlar o fluxo de água através da linha de água; uma ou mais linhas para a remoção de um produto (por exemplo, um fluxo de reciclagem, tal como um fluxo contendo CO_2) da unidade de reação de oxidação; um ou mais analisadores para medir ou detectar a concentração de uma espécie que flui através de uma linha; um ou mais controladores configurados para receber um sinal de entrada e dispensar um sinal de saída; e uma ou mais linhas de controle configuradas para a passagem de sinais de entrada e/ou saída. Em concretizações específicas, o sistema para oxidação de uma ou mais espécies pode incluir componentes de tal modo que todo o sistema seja um sistema de produção de energia. Assim, o sistema pode incluir, além de qualquer combinação dos componentes acima, os seguintes componentes: um combustor configurado para queimar um combustível de hidrocarboneto em um oxidante na presença de um fluido de trabalho e emitir um fluxo de processo de escape de combustão; uma turbina configurada para receber o fluxo

de processo de escape de combustão, expandir o fluxo de processo de escape de combustão para produzir energia, e emitir um fluxo de processo de escape da turbina; um trocador de calor recuperador configurado para receber o fluxo de processo de escape da turbina e transferir calor do fluxo de processo de escape da turbina para um fluxo de reciclagem; um compressor e/ou uma bomba configurados para receber e comprimir um fluxo de reciclagem; e linhas para a passagem dos fluxos de processo entre o combustor, a turbina o trocador de calor recuperador, o compressor e/ou a bomba, e quaisquer componentes de outro modo descritos acima. É entendido que qualquer dos componentes acima descritos podem incluir pelo menos uma entrada configurada para receber um fluxo de processo e/ou pelo menos uma saída configurada para dispensar um fluxo de processo.

[0082] A presente descrição pode adicionalmente prover um método para oxidação e uma ou mais espécies em um fluxo de processo. Tal método pode ser definido em relação à Figura 3, conforme adicionalmente descrito abaixo. Na ação 305, um combustível de hidrocarboneto é queimado em oxigênio na presença de CO₂ comprimido para produzir um fluxo de processo de escape de combustor. Na ação 310, o fluxo de processo de escape de combustor é expandido em uma turbina para produzir energia e um fluxo de processo de escape de saída da turbina. Na ação 315, o fluxo de processo de escape da turbina é resfriado em um trocador de calor recuperador para produzir um fluxo de processo resfriado. É entendido que as ações 305, 310 e 315 podem ser executadas nas concretizações onde o método de oxidação é executado em combinação com um método de produção de energia. Desse modo, as ações 305, 310 e 315 podem ser substituídas por outras ações, por meio das quais é provido um fluxo de processo resfriado. Na ação 320, o fluxo de processo resfriado é passado através de uma unidade de reação de oxidação para remover uma ou mais espé-

cies do fluxo de processo resfriado. Na ação 325, a água é retirada da unidade de reação de oxidação e, opcionalmente, pelo menos parte da água é reciclada para uma fonte de água. Na ação 330, um fluxo de reciclagem que compreende CO_2 é retirado da unidade de reação de oxidação. O fluxo de reciclagem pode ser considerado um fluxo de produto em que o CO_2 pode ser um produto. Na ação 335, uma fração do fluxo de reciclagem é comprimida em uma pressão adequada para entrada no combustor. Na ação 340, o fluxo de reciclagem comprimido é passado através do trocador de calor recuperador para ser aquecido contra o fluxo de processo de escape da turbina. Na ação 345, o fluxo de reciclagem reaquecido é passado para o combustor como o CO_2 comprimido para uso na ação de combustão 305. Novamente, é entendido que as ações 335, 340 e 345 podem ser executadas nas concretizações onde o método de oxidação é executado em combinação com um método de produção de energia. Desse modo, as ações 335, 340 e 345 podem estar ausentes ou ser substituídas por outras ações. Na ação 316 (que é executada antes ou simultaneamente com a ação 320), o oxidante avançado é injetado no fluxo de processo resfriado (diretamente ou na unidade de reação de oxidação) para oxidar uma ou mais espécies. Na ação 331, o fluxo de reciclagem é analisado para avaliar a concentração de uma ou mais espécies que tiveram que ser removidas. Na ação 332, a concentração do oxidante avançado que é injetado é ajustada com base na concentração de espécies, conforme medido no fluxo de reciclagem. Na ação 333, pelo menos uma fração do fluxo de reciclagem é ventilada (o que pode incluir a remoção para sequestro ou outros usos finais).

[0083] Muitas modificações e outras concretizações da invenção virão à mente daquele versado na técnica à qual se refere esta invenção com o benefício dos ensinamentos apresentados nas descrições anteriores e desenhos associados. Por isso, será entendido que a in-

venção não é limitada às concretizações específicas descritas e que modificações e outras concretizações se destinam a ser incluídas no escopo das reivindicações anexas. Embora termos específicos sejam aqui empregados, eles são usados em um sentido genérico e descritivo apenas e não para fins de limitação.

Novo quadro reivindicatório (total de 29 reivindicações), incorporando as emendas às reivindicações conforme emendas do PCT.

REIVINDICAÇÕES

1. Sistema para oxidação de uma ou mais espécies em um fluxo de processo, caracterizado pelo fato de compreender:

uma linha de fluxo de processo configurada para a passagem do fluxo de processo incluindo uma ou mais espécies;

uma unidade de reação de oxidação configurada para receber o fluxo de processo;

uma linha de entrada de água configurada para a passagem de água para a unidade de reação de oxidação;

uma linha de oxidante avançado configurada para a passagem de um oxidante avançado para uma ou mais dentre a linha de fluxo de processo, a linha de água, e a unidade de reação de oxidação;

uma linha de saída de água configurada para a remoção de água da unidade de reação de oxidação;

uma linha de produto configurada para a remoção de um produto da unidade de reação de oxidação; e

um analisador em disposição com a linha de produto e configurado para medir uma concentração de uma ou mais espécies na linha de produto.

2. Sistema, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de uma ou mais espécies na linha de processo incluir um ou mais dentre um gás ácido, monóxido de carbono, e um hidrocarbono.

3. Sistema, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de uma ou mais espécies na linha de processo incluir um ou mais dentre NO_x, SO_x, CO, um hidrocarboneto, H₂, COS e H₂S.

4. Sistema, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a unidade de reação de oxidação ser uma coluna de depuração provida de empanque ou um separador de água.

5. Sistema, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a unidade de reação de oxidação ser configurada para

receber a água e o fluxo de processo em uma configuração oposta.

6. Sistema, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o oxidante avançado compreender um material diferente de O_2 que é adequado para prover uma espécie reativa de oxigênio *in situ*.

7. Sistema, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de o oxidante avançado compreender um material que é adequado para a formação *in situ* de um radical hidroxila ou um radical peridroxila.

8. Sistema, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de o oxidante avançado compreender um material com um potencial de redução que é maior do que 0,96 volt versus o Eletrodo de Hidrogênio Normal (NHE).

9. Sistema, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o oxidante avançado ser selecionado do grupo que consiste em peróxidos, superóxidos, ozônio, halo-óxidos, e combinações dos mesmos.

10. Sistema, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de o oxidante avançado ser um composto de halo-óxido que apresenta a fórmula X_zO_y , onde X é Cl, Br ou I, e:

se X for Cl, então z será 1 e y será 1, 2, 3, ou 4;

se X for Br, então z será 1 e y será 1, 2, 3, ou 4; e

se X for I, então z será 1 e y será 3.

11. Sistema, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de compreender uma unidade de filtro a montante da unidade de reação de oxidação.

12. Sistema, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de adicionalmente compreender um controlador em uma disposição de trabalho com o analisador e configurado para controlar a passagem do oxidante avançado através da linha de oxidante avançado.

do.

13. Sistema para produção de energia, caracterizado pelo fato de compreender:

um combustor configurado para receber um combustível de hidrocarboneto, um oxidante, e um fluxo compreendendo CO₂ comprimido e configurado para a saída de um fluxo de processo de combustão;

uma turbina configurada para expandir o fluxo de processo de combustão para produzir energia e emitir um fluxo de processo de escape da turbina;

um trocador de calor configurado para resfriar o fluxo de processo de escape da turbina e emitir um fluxo de processo resfriado;
e

um compressor configurado para receber um fluxo de reciclagem;

em que o sistema para a produção de energia é combinado com o sistema para oxidação de uma ou mais espécies em um fluxo de processo, como definido na reivindicação 1, de tal modo que a unidade de reação de oxidação fique posicionada a jusante do trocador de calor e a montante do compressor.

14. Método para oxidar uma ou mais espécies em um fluxo de processo, caracterizado pelo fato de compreender:

prover o fluxo de processo compreendendo uma ou mais espécies;

passar o fluxo de processo compreendendo uma ou mais espécies através de uma unidade de reação de oxidação de tal modo que o fluxo de processo compreendendo uma ou mais espécies se misture com um fluxo aquoso;

por em contato o fluxo de processo compreendendo uma ou mais espécies com um oxidante avançado, um ou ambos de dentro

da unidade de reação de oxidação e a montante da unidade de reação de oxidação;

retirar a água da unidade de reação de oxidação;

retirar um fluxo de produto da unidade de reação de oxidação; e

analisar o fluxo de reciclagem para medir uma concentração de uma ou mais espécies no fluxo de produto;

em que pelo menos uma porção de uma ou mais espécies é oxidada pelo oxidante avançado.

15. Método, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de uma ou mais espécies na linha de processo incluir um ou mais dentre um gás ácido, monóxido de carbono, e um hidrocarboneto.

16. Método, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de uma ou mais espécies na linha de processo incluir um ou mais de NO_x, SO_x, CO, um hidrocarboneto, H₂, COS e H₂S.

17. Método, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de a unidade de reação de oxidação ser uma coluna de depuração provida de empanque ou um separador de água.

18. Método, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de a unidade de reação de oxidação ser configurada para receber a água e o fluxo de processo em uma configuração oposta.

19. Método, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de o oxidante avançado compreender um material diferente de O₂ que seja adequado para prover uma espécie reativa de oxigênio *in situ*.

20. Método, de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato de o oxidante avançado compreender um material que é adequado para a formação *in situ* de um radical hidroxila ou um radical peridroxila.

21. Método, de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato de o oxidante avançado compreender um material com um potencial de redução que é maior do que 0,96 volt versus o Eletrodo de Hidrogênio Normal (NHE).

22. Método, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de o oxidante avançado ser selecionado do grupo que consiste em peróxidos, superóxidos, ozônio, halo-óxidos, e combinações dos mesmos.

23. Método, de acordo com a reivindicação 22, caracterizado pelo fato de oxidante avançado ser um composto de halo-óxido que apresenta a fórmula X_zO_y , onde X é Cl, Br ou I, e:

se X for Cl, então z será 1 e y será 1, 2, 3, ou 4;

se X for Br, então z será 1 e y será 1, 2, 3, ou 4; e

se X for I, então z será 1 e y será 3.

24. Método, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de compreender a reciclagem de pelo menos parte da água retirada da unidade de reação de oxidação para uma fonte de água.

25. Método, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de compreender ajustar uma concentração do oxidante avançado em contato com o fluxo de processo com base na concentração de uma ou mais espécies medidas no fluxo de processo.

26. Método para produção de energia, caracterizado pelo fato de compreender:

queimar um combustível com um oxidante na presença de CO_2 comprimido para formar um fluxo de processo de combustão compreendendo uma ou mais espécies;

expandir o fluxo de processo de combustão em uma turbina para produzir energia e emitir um fluxo de processo de escape da turbina; e

resfriar o fluxo de processo de escape da turbina em um trocador de calor recuperador para prover um fluxo de processo resfriado;

em que o método para a produção de energia é combinado com o método para oxidar uma ou mais espécies em um fluxo de processo como definido na reivindicação 14, de tal modo que o fluxo de processo compreendendo uma ou mais espécies passadas através da unidade de reação de oxidação compreenda o fluxo de processo resfriado provido do trocador de calor recuperador.

27. Método, de acordo com a reivindicação 26, caracterizado pelo fato de adicionalmente compreender a filtragem de um ou ambos do fluxo de escape de turbina ou do fluxo de processo resfriado do trocador de calor recuperador para remover um ou mais dentre um particulado, mercúrio, vanádio, e arsênico dos mesmos.

28. Método, de acordo com a reivindicação 26, caracterizado pelo fato de compreender comprimir um fluxo compreendendo CO₂ em uma pressão adequada para entrada no combustor.

29. Método, de acordo com a reivindicação 28, caracterizado pelo fato de compreender passar o fluxo comprimido compreendendo CO₂ através do trocador de calor recuperador de tal modo que o fluxo comprimido compreendendo CO₂ seja aquecido contra o fluxo de processo de escape da turbina.

100

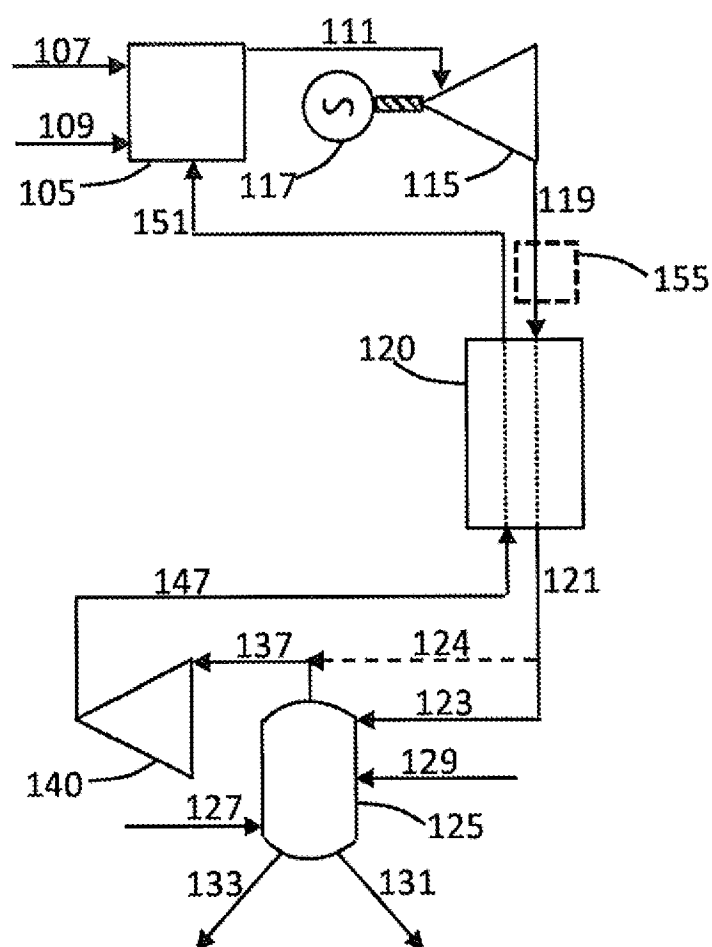


FIG. 1

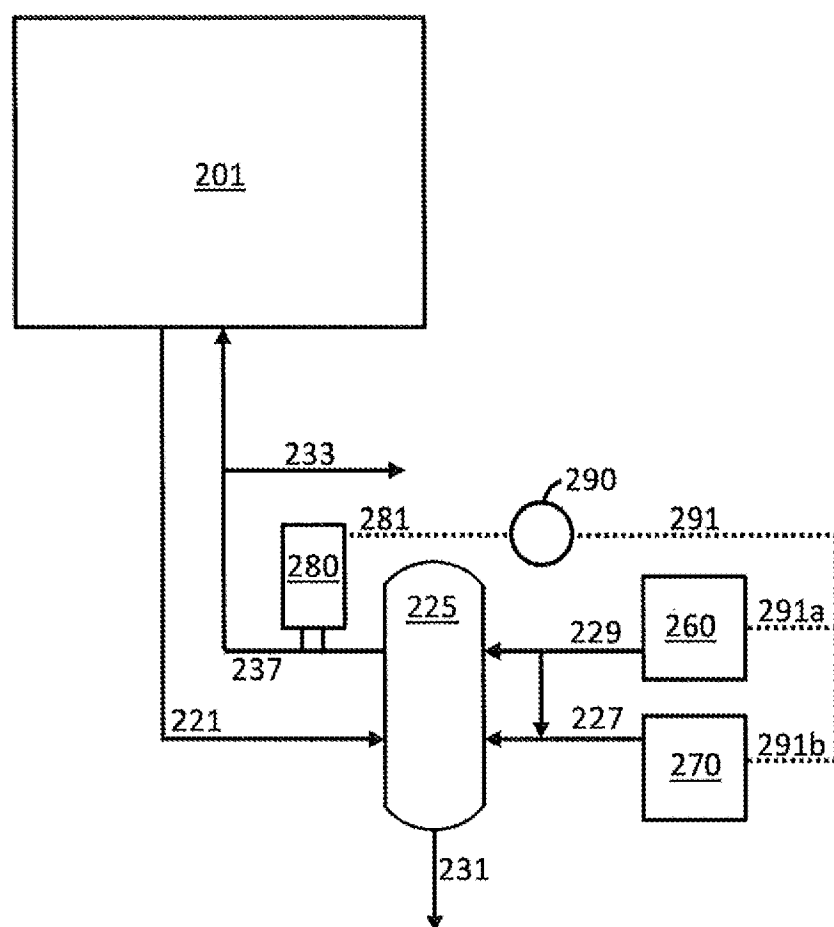


FIG. 2

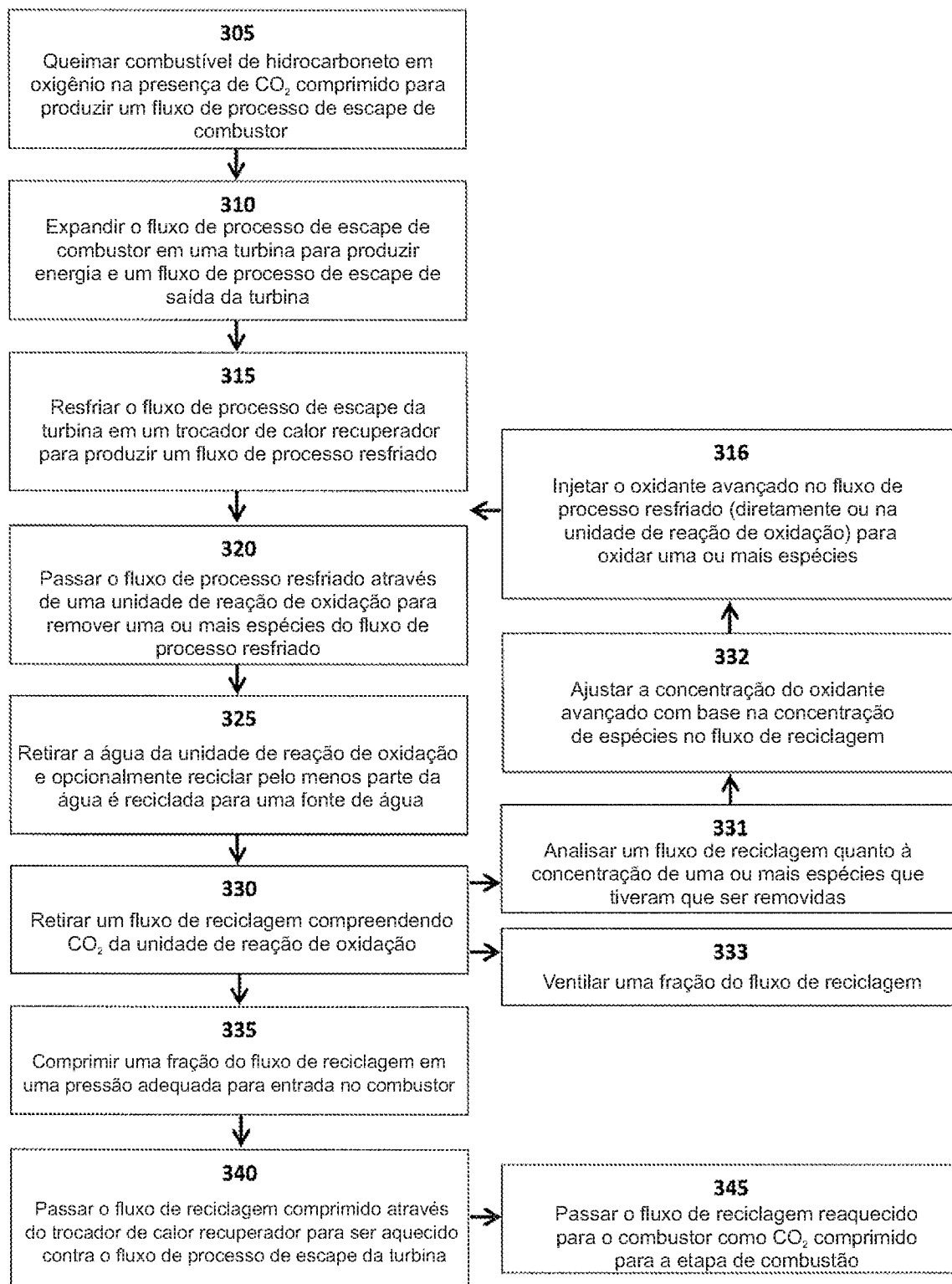


FIG. 3

RESUMO

Patente de Invenção: **"REMOÇÃO DE IMPUREZAS DE UM FLUXO DE PROCESSO ATRAVÉS DE SEU CONTATO COM UM OXIDANTE E COM UM FLUXO AQUOSO"**.

A presente invenção refere-se a sistemas e métodos para a remoção aperfeiçoada de uma ou mais espécies em um fluxo de processo, tal como um fluxo de produto de combustão formado em um processo de produção de energia. Os sistemas e métodos podem incluir particularmente o contato do fluxo de processo com um oxidante avançado e com água.