



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 357 831**

51 Int. Cl.:
B01D 53/32 (2006.01)
F23L 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03739618 .1**
96 Fecha de presentación : **14.02.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1474219**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.11.2004**

54 Título: **Sistema de combustión para generación de vapor y procedimiento para control de emisiones que usa enriquecimiento de oxígeno.**

30 Prioridad: **15.02.2002 US 357414 P**
15.05.2002 US 380808 P
12.02.2003 US 366114

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
03.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
03.05.2011

73 Titular/es: **L'AIR LIQUIDE, Société Anonyme**
Pour l'Etude et l'Exploitation des Procédés
Georges Claude
75, quai d'Orsay
75007 Paris, FR

72 Inventor/es: **Marin, Ovidiu;**
Macadam, Scott;
Penformis, Erwin y
Chatel-Pelage, Fabienne

74 Agente: **Justo Bailey, Mario de**

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

Campo de la invención

5 La invención se refiere a un procedimiento para control de emisiones mejorado de un sistema de combustión para generación de vapor que usa una combinación de un procedimiento de combustión mejorado y sistemas de tratamiento de gas de combustión.

Descripción de la técnica relacionada

10 Los sistemas de combustión industrial son la fuente principal de emisiones dióxido de azufre (SO₂), óxidos de nitrógeno (NO_x) y mercurio (Hg), así como también de dióxido de carbono (CO₂). Ya sea por el Protocolo de Kyoto o por iniciativas recientes por parte del gobierno de Estados Unidos, estas plantas de combustión industrial tendrán que cumplir ahora con regulaciones cada vez más exigentes relacionadas con estos contaminantes.

La combustión de combustibles fósiles en calderas de centrales eléctricas, calderas industriales, hornos, secaderos, etc. da lugar a la formación de niveles significativos de contaminantes. La combustión de carbón, por ejemplo, conduce a la generación, entre otros, de SO_x, NO_x, Hg y materia particulada. Todas estas sustancias han demostrado ir en detrimento de la salud humana.

15 El procedimiento típico de reducción de emisiones de partículas, Hg, NO_x y SO₂ de calderas de generación de vapor usadas en centrales eléctricas es con el uso de equipos de tratamiento de gas de combustión, que incluyen precipitadores electrostáticos (ESP), filtros de mangas, sistemas catalíticos o lavadores por vía húmeda y seca. Estos dispositivos son grandes y muy caros de adquirir y de operar, aumentan de forma significativa los gastos de inversión de la instalación y aumentan los costes de operación. De forma típica requieren grandes cantidades de espacio en el lugar de la planta y aumentan el coste de la electricidad producida en una central eléctrica hasta el cincuenta por ciento.

En hornos de fabricación de vidrio se ha usado combustión enriquecida con oxígeno principalmente por dos razones: aumenta la eficiencia del proceso y reduce la generación de NO_x. Por ejemplo, la eficiencia de la fabricación de vidrio se ve aumentada proporcionando aproximadamente 20-25% de ahorro de combustible con oxi-combustión en comparación con la combustión con aire.

25 Sin embargo el uso de combustión enriquecida con oxígeno en hornos de vidrio no afecta al volumen de gas de combustión que se trata, debido a que el gas de combustión a alta temperatura que sale del horno se diluye en aire para reducir su temperatura antes del tratamiento del gas de combustión para eliminar emisiones dañinas. Por tanto, el coste de tratamiento del gas de combustión, en base al volumen de gas de combustión que se va a tratar, se mantiene sustancialmente constante cuando se cambia de combustión con aire a combustión enriquecida con oxígeno en hornos de fabricación de vidrio. Finalmente se tiene que tener en cuenta el coste de la generación de oxígeno. Por tanto, las emisiones de NO_x y la eficiencia energética mejoradas resultantes de la combustión enriquecida con oxígeno en hornos de vidrio no siempre se traducen en ahorros de costes asociados en estos hornos.

30 Por el contrario en calderas para generación de vapor, tales como las usadas en instalaciones de generación de energía eléctrica, la cantidad de contaminación producida por la caldera es por lo general alta debido a que los combustibles usados y el coste de control de la contaminación es una parte muy significativa del coste de producción de energía.

35 Un modo de reducir los costes de tratamiento de gas de combustión para sistemas de combustión para generación de energía es combinar las diversas técnicas de reducción de contaminantes en una única operación, conocida como control multi-contaminante. En Alix y col. (patentes de Estados Unidos números 6.132.692; 6.117.403; y 5.871.703) y McLarnon y col. (McLarnon, C.R., Jones, M.D., "Electro-Catalytic Oxidation Process for Multi-Pollutant Control at FirstEnergy's R.E. Burger Generating Station", presentado en Electric Power 2000, Cincinnati, OH, 5 de Abril de 2000), se propone un procedimiento para la reducción de emisiones de NO_x, SO₂, Hg y partículas en un único sistema que usa un reactor de barrera de descarga basado en plasma para oxidar NO_x, SO₂, y Hg en HNO₃, H₂SO₄ y HgO respectivamente. En este reactor una descarga de pulsos entre dos electrodos separados por un dieléctrico produce especies radicalarias tales como OH, O y H a temperaturas relativamente bajas 65 a 148,9° C (150 a 300 F). Estos radicales transforman rápidamente SO_x, NO_x y Hg en óxidos superiores. Los ácidos, HgO, y las partículas se eliminan subsiguientemente en un precipitador electrostático por vía húmeda. Sin embargo debido a la importante cantidad de gas que se va a tratar el consumo de energía del reactor puede ser elevado, de hasta aproximadamente 5% de la central energética. Este procedimiento se describe sólo para aplicaciones de combustión con combustión de aire, y no se hace referencia a sistemas enriquecidos con oxígeno.

El documento US-A-5.590.519 describe un sistema de combustión para generación de vapor que comprende un sistema de liberación de gas de dilución (gas de combustión recirculado) en la cámara de combustión.

Sería deseable proporcionar un procedimiento de control de emisiones mejorado en calderas que producen energía y/o vapor mediante el uso de combustión enriquecida con oxígeno.

Sumario de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento de combustión con una corriente de gas enriquecida con oxígeno y un sistema de control de contaminantes para conseguir emisiones mejoradas a un coste reducido.

- 5 De acuerdo con una realización de la presente invención un procedimiento de combustión para generación de vapor incluye proporcionar una corriente de gas enriquecida con oxígeno con un contenido en oxígeno de 21% a 100%, lo que genera un vapor oxidante que contiene la corriente de gas enriquecida con oxígeno, combustión de un combustible en el vapor oxidante en una cámara de combustión para generación de vapor y generación del gas de combustión que presenta un caudal másico de gas de combustión que es menor que un caudal másico de gas de combustión generado por la cámara de combustión cuando opera con el mismo caudal másico de combustible y con aire que la corriente oxidante y reducción de la cantidad de al menos uno entre materia particulada, SO_x, NO_x y mercurio en el gas de combustión con un sistema de control de contaminación del gas de combustión.

Breve descripción de las figuras

La invención se describirá ahora con mayor detalle con referencia a las realizaciones preferidas ilustradas en los dibujos que acompañan, en los que elementos análogos se señalan con números de referencia análogos, y en los que:

- 15 La figura 1 es un diagrama esquemático de una realización de un sistema de combustión para generación de vapor capaz de implementar un procedimiento de acuerdo con la invención.
- La figura 2 es un diagrama esquemático de una realización del sistema de liberación oxidante de la figura 1 con un sistema de liberación de gas de dilución.
- 20 La figura 3 es un diagrama esquemático de otra realización de un sistema de combustión para generación de vapor con un sistema de liberación de gas de dilución que usa gas de combustión reciclado.
- La figura 4 es un diagrama esquemático de una realización adicional del sistema de generación de vapor enriquecido con oxígeno de la figura 1.
- La figura 5 es un diagrama esquemático de una realización del sistema de tratamiento de gas de combustión de la figura 1.
- 25 La figura 6 es un diagrama esquemático de otra realización del sistema de tratamiento de gas de combustión de la figura 1.

Descripción detallada de la invención

- 30 La invención se refiere a un procedimiento de combustión para generación de vapor para control de emisiones que usa enriquecimiento de oxígeno. El procedimiento de sustitución de al menos una parte del aire de combustión por un sistema de combustión para generación de vapor con un oxidante resultante de un gas enriquecido con oxígeno diluido o no con gas de combustión recirculado, aire, N₂, CO₂ o vapor de acuerdo con la presente invención reduce el volumen y caudal másico del gas de combustión que abandona la cámara de combustión o planta cuando tiene lugar la combustión, creando así condiciones favorables para un control más eficiente y menos costoso de contaminantes del gas de combustión. Una ventaja significativa de la adición de una corriente de gas enriquecida con oxígeno es que la reducción en el volumen de gas de combustión permitirá la implementación de equipos de control de contaminantes mucho menores, ya que el tamaño de todas estas unidades se basa principalmente en el caudal volumétrico o másico del gas de combustión que se va a tratar.

- 40 Para cumplir con las normas de control de emisiones crecientemente restrictivas, las calderas de combustión de carbón pulverizado y otros sistemas de combustión para generación de vapor se requiere que estén ahora equipados con una variedad de sistemas de tratamiento de gas de combustión. Para una central eléctrica estos dispositivos representan aumentos de coste significativos, tanto en términos de gasto de inversión como de costes de operación. En una central eléctrica de combustión de carbón típica, el equipo de control de emisiones podría consistir en un filtro de mangas y/o un ESP (precipitador electrostático) para eliminación de partículas, un desulfurizador de gas de combustión (FGD) para control de SO_x, un sistema SCR (reducción catalítica selectiva) para control efectivo de NO_x, y un sistema de reducción de mercurio. Un beneficio principal de la adición de una corriente de gas enriquecida con oxígeno es el hecho de que el caudal másico de salida del gas de combustión se ve reducido de forma significativa y en consecuencia el volumen de gas de combustión se ve reducido de forma significativa en comparación con un volumen de gas de combustión generado por la cámara de combustión cuando funciona con el mismo caudal másico de combustible, la misma relación de oxígeno a combustible (o el mismo caudal másico de oxígeno) y con aire como la corriente oxidante.

- 50 Debido a que el tamaño y costes de los sistemas de control de emisiones citados anteriormente dependen del caudal másico o volumen del gas de combustión, la adición de una corriente de gas enriquecida con oxígeno puede conducir a ahorros de costes significativos. El uso de un gas enriquecido con oxígeno presenta también capacidades de captura de CO₂ inherentes en cuando a que produce, cuando contiene altos niveles de oxígeno y muy bajo contenido de nitrógeno, un gas de combustión rico en CO₂, que se puede acondicionar, comprimir y en última instancia liberar fácilmente en un

lugar de secuestro. La captura de CO₂ se proporciona como un valor añadido cuando se compara con la operación de combustión con aire tradicional.

Las realizaciones descritas a continuación ofrecen el potencial de reducir emisiones de SO_x, NO_x, mercurio y materia particulada a niveles aceptables a un coste atractivo. Además cuando el secuestro de carbono comience a ser una necesidad será posible liberar gas de combustión rico en CO₂ a un lugar de secuestro con un nivel relativamente bajo de procesamiento adicional.

La figura 1 ilustra una realización de un sistema de combustión para generación de vapor que incluye una cámara 10 de combustión y un sistema de control de contaminantes post-tratamiento de gas de combustión 20 diseñado para operación con enriquecimiento de oxígeno. Los términos “enriquecimiento de oxígeno” y “combustión enriquecida con oxígeno” se refieren a combustión con una corriente oxidante siendo al menos parte de la misma una corriente de gas enriquecido con oxígeno. El término “gas enriquecido con oxígeno” se refiere a una corriente de gas que contiene de 21% a 100% de oxígeno.

En la realización de la figura 1 a la cámara 10 de combustión se alimenta una corriente 32 de combustible de un sistema 30 de liberación de combustible y una corriente oxidante 46 de un sistema 44 de liberación oxidante. El sistema 44 de liberación oxidante recibe una corriente 42 de gas enriquecido con oxígeno de un sistema 40 de generación de gas enriquecido con oxígeno. La corriente 42 de gas enriquecido con oxígeno presenta un contenido en oxígeno de 21% a 100%. De acuerdo con una realización, el contenido en oxígeno de la corriente de gas enriquecido con oxígeno es aproximadamente 90% o más, preferiblemente aproximadamente 95% o más. El combustible se quema en la cámara 10 de combustión calentando agua de un aprovisionamiento de agua 50 y genera vapor 52. El vapor 52 se puede alimentar a un generador eléctrico 54 para la generación de energía eléctrica.

En la figura 1 la corriente 22 de gas de combustión que sale de la cámara 10 de combustión presenta un volumen de gas de combustión que es menor que un volumen de gas de combustión generado por la caldera cuando funciona con aire como la corriente oxidante. El sistema 20 de control de contaminante del gas de combustión que recibe la corriente 22 de combustión de la cámara 10 de combustión reduce al menos uno entre materia particulada, SO_x, NO_x y mercurio en el gas de combustión para cumplir las normas de emisión. Debido a la reducción en el volumen de gas de combustión, el sistema 20 de control de contaminante es de un coste inferior debido al menor tamaño alcanzando similar o mejor control de la contaminación cuando se compara con un sistema de control de la contaminación necesario para el funcionamiento de combustión con aire tradicional. El gas 24 de combustión que sale del sistema 20 de control de contaminantes puede alimentarse al bloque 60 y/o un sistema de acondicionamiento y secuestro de CO₂ 70.

Las figuras 2 y 3 ilustran realizaciones de la invención en las que el sistema de combustión incluye un sistema de liberación de oxidante que incluye un sistema 48 de liberación de gas de dilución, para suministrar la corriente oxidante 46 a la cámara 10 de combustión.

El sistema 48 de liberación de gas de dilución libera una cantidad controlada de gas de dilución, tal como aire, H₂O, CO₂, N₂ o gas de combustión. La corriente 49 de gas de dilución se combina con la corriente 42 de gas enriquecido con oxígeno formando la corriente oxidante 46. La corriente oxidante 46 se puede liberar en la cámara 10 de combustión en una o más corrientes. Cuando la corriente oxidante 46 se libera en más de una corriente la pluralidad de corrientes pueden ser la misma o diferente siendo la corriente oxidante descrita la media de todas las corrientes oxidantes como si las corrientes oxidantes se mezclaran conjuntamente en una única corriente.

Como se muestra en la figura 3 el sistema de liberación del gas de dilución puede incluir una corriente de gas de combustión 80 reciclada o recirculada que se incorpora a la corriente 42 de gas enriquecido con oxígeno bien sola o bien en combinación con otros gases de dilución. El sistema 48 de liberación de gas de dilución controla la liberación del gas de dilución para conseguir una corriente oxidante 46 en la forma de aire sintético con un contenido en oxígeno optimizado para la aplicación de combustión particular. Cuando el gas de dilución usado es gas de combustión recirculado, el caudal másico de oxidante inyectado en la cámara de combustión puede ser equivalente al caudal másico de oxidante de un caso de combustión con aire, pero el caudal másico final que se trata en los sistemas de control de la contaminación es realmente inferior debido a la recirculación que elimina una parte del gas de combustión. Considerando que si el gas de dilución usado es aire, N₂, CO₂, o vapor, la cantidad de este gas de dilución debería ser tal que el caudal másico oxidante global es menor que el caudal másico de aire requerido en un caso de combustión con aire.

La cámara 10 de combustión puede incluir cualquier sistema de combustión para generación de vapor industrial donde se pueda llevar a cabo la combustión enriquecida con oxígeno tal como, pero sin limitarse a estos, centrales de generación eléctrica o centrales de generación de vapor en general, calderas de combustión de carbón, calderas de combustión de gas, y calderas industriales. Estas cámaras de combustión para generación de vapor no usan en general enriquecimiento de oxígeno debido al coste de implementación de los sistemas de oxígeno enriquecido en tanto no se encuentren asociados fuertes limitaciones financieras con algunas emisiones de contaminantes.

La invención es útil para cámaras 10 de combustión que usan combustibles gaseosos, líquidos y sólidos, incluyendo gas natural, gases residuales de procesos industriales, otros combustibles gaseosos, aceite, residuos pesados líquidos, otros combustibles líquidos, carbón, coque, coque de quemador, residuos pesados sólidos, y otros combustibles sólidos.

Los combustibles sólidos se muelen normalmente, tal como carbón pulverizado, y se transportan como la corriente 32 de combustible a la cámara 10 de combustión con un gas transportador que puede incluir aire, gas de combustión, oxidante, u otro gas. Los combustibles líquidos se pueden atomizar en vapor antes de entrar en la cámara 10 de combustión.

5 En la realización de la figura 4 se separa en primer lugar una corriente 90 de aire en la unidad 40 de separación de aire tal como, pero sin limitarse a estas, unidades criogénicas, de membrana o un sistema PSA o VSA de adsorción para producir una corriente de oxígeno de alta pureza, produciéndose nitrógeno como un subproducto. De acuerdo con un ejemplo la corriente 42 de oxígeno presenta una pureza de aproximadamente 90% o más, preferiblemente 95% o más y la corriente de nitrógeno 94 presenta una pureza de aproximadamente 90% o más, preferiblemente 98% o más. Se puede producir también una corriente de argón que puede incluir una mezcla de argón y oxígeno que requiere un dispositivo de separación adicional para producir una corriente de argón sustancialmente pura.

10 La corriente 42 de oxígeno sustancialmente puro o gas enriquecido con oxígeno de la unidad 40 de separación de aire se puede inyectar en la cámara 10 de combustión directamente o, la corriente enriquecida con oxígeno 42 se puede mezclar con uno o más gases de dilución con el sistema 48 de liberación de gas de dilución. El sistema de generación de gas enriquecido con oxígeno puede incluir de forma alternativa un tanque de oxígeno líquido o conductos de liberación de oxígeno líquido.

15 La corriente 22 de gas de combustión resultante del proceso de combustión se envía a una serie de unidades de control de contaminante que constituyen el sistema de control de contaminantes post-tratamiento 20 del gas de combustión. El sistema 20 de control de contaminantes permite la eliminación de una parte o toda la cantidad de uno o más entre materia particulada, SO_x , NO_x , y mercurio (siendo cada una de estas especies opcional, en función del proceso) antes del uso subsiguiente (tal como sistemas de recuperación de calor) o eliminación en el bloque 60.

20 De acuerdo con un ejemplo, mostrado en la figura 5, el sistema 20 de control de contaminantes incluye un sitio 70 de sistema de eliminación de materia particulada 100, un sistema 102 de eliminación de SO_x , un sistema 104 de eliminación de mercurio, y un sistema 106 de eliminación de NO_x .

25 Además, como se muestra en las figuras, la invención puede incluir también un sitio 70 de secuestro y acondicionamiento o reutilización de CO_2 opcional (reutilización a través de recuperación de aceite adicional, metano en lecho de carbón, etc.) El gas 24 de combustión limpio rico en CO_2 resultante de este proceso se libera al sitio 70 de secuestro proporcionando el valor añadido de captura de CO_2 . Si la corriente de gas de combustión se va a secuestrar o a reutilizar, el tratamiento de gas de combustión requerido se podría reducir hasta el nivel de acondicionamiento de CO_2 y requerimientos de conductos (contenido máximo permitido para gases ácidos que resultan de NO_x , SO_x etc.).

30 Los sistemas de la presente invención se pueden implementar mediante reconversión de los sistemas de combustión existentes o en nuevos sistemas. Un interés principal de esta invención es que en cualquier configuración (reconversión o nuevo diseño), la eliminación parcial de nitrógeno en la corriente de oxidante 46 reducirá el volumen de gas de combustión y por tanto, el caudal másico, en un factor de dos hasta un factor de cuatro en comparación con el caso de corriente de aire, lo que ofrece ventajas significativas. Una ventaja de la eliminación del lastre de nitrógeno en la corriente de oxidante 46, sin compensar toda la cantidad eliminada con una dilución adicional, es el aumento de la temperatura de llama adiabática. Este fenómeno es la principal característica de la combustión enriquecida con oxígeno y se puede explotar para aumentar la eficiencia de diversos sistemas de combustión.

35 Una ventaja de la adición de la corriente de gas enriquecido con oxígeno al sistema de combustión, además de esta primera ventaja, es que la reducción en volumen de gas de combustión (mediante la eliminación de nitrógeno) permitirá la implementación de un sistema 20 de control de contaminantes mucho más pequeño, debido a que el tamaño de las unidades de tratamiento de gas de combustión se basa principalmente en el caudal volumétrico o másico del gas de combustión que se va a tratar. Además en aplicaciones de combustión con oxígeno tal como en el contexto de la invención, la ausencia de nitrógeno diluyente conducirá a niveles concentrados de contaminantes en el gas de combustión. Las elevadas concentraciones de contaminante mejorarán su absorción en los diferentes sistemas de control de contaminantes, mejorando la eficiencia de eliminación para todas las especies.

40 Un ejemplo de una reducción de coste conseguida con el enriquecimiento con oxígeno es el ejemplo de los lavadores de desulfurización de gas (FGD), este tipo de unidades ofrecen excelentes eficiencias de eliminación de SO_2 y son procesos flexibles, pero son relativamente exigentes en inversión y costosos de operar. Un modo de reducir los costes de FGD, manteniendo aún al menos la misma eficiencia de eliminación de SO_2 , es reducir el volumen de gas combustible que necesita ser tratado. Esto es exactamente lo que se consigue con el enriquecimiento de oxígeno. Asumiendo que el coste del lavador sigue un aumento exponencial de 0,6, se puede demostrar que cuando el enriquecimiento en oxígeno alcanza el 100%, se pueden conseguir reducciones de gastos de inversión del 50 a 60%. Una reducción principal en el caudal másico de gas de combustión dará lugar por tanto a ahorros de FGD significativos para los operadores de la planta.

Otra ventaja del enriquecimiento de oxígeno es el hecho de que la eliminación de nitrógeno de las corrientes de oxidante, junto con la recirculación de una parte de los NO_x cuando se recircula el gas de combustión, reducirá de forma significativa la formación de NO_x o destruirá algo de los NO_x previamente formados. Una estrategia de reducción de NO_x

que combina el enriquecimiento de oxígeno con, por ejemplo, un quemador de NO_x inferiores y/o una técnica de combustión efectiva y/o un esquema de recirculación de gas de combustión, reducirá las tasas de formación de NO_x sustancialmente. De hecho, estas técnicas podrían incluso reemplazar los procesos de eliminación de NO_x convencionales tales como reducción catalítica selectiva (SCR).

5 De forma alternativa si el nivel de emisiones de NO_x se mantiene por encima de los niveles permitidos, el volumen reducido del gas de combustión permitirá al menos el uso de unidades 106 de deNO_x de tamaño sustancialmente reducido. Considerando gastos de inversión de SCR que alcanza aproximadamente los 80 dólares/kW, el ahorro en gastos de inversión será muy significativo.

10 Así mismo el enriquecimiento de oxígeno ofrecerá importantes ventajas en términos de captura de CO_2 . El continuo aumento en concentraciones de CO_2 atmosférico puede impulsar nuevas medidas para aminorar las emisiones de CO_2 de centrales eléctricas de combustión de combustibles fósiles. La combustión de combustibles fósiles se considera que es una contribución principal en el aumento de concentraciones de CO_2 y se espera que las regulaciones de CO_2 potenciales se dirijan eventualmente a procedimientos de combustión industrial que usen estos tipos de combustible.

15 Las técnicas actuales para la captura, transporte y eliminación de CO_2 requieren consumo intensivo de energía y son caras. La mayor parte de los costes se asocian con el proceso de separación de CO_2 más que con el transporte y secuestro. La técnica más ampliamente aceptada para eliminar CO_2 del gas de combustión implica el uso de absorbentes tales como monoetanolamina (MEA) u otros reactivos químicos. La regeneración del absorbente es extremadamente intensiva en consumo de energía y conduce a la degradación del reactivo provocando problemas de corrosión. La eliminación del CO_2 del gas de combustión o una corriente de gas enriquecida con oxígeno podría facilitarse en gran medida si el aire de combustión se reemplaza con oxígeno, tal como se propone en la presente invención, eliminando los efectos de dilución del componente nitrógeno y la necesidad de lavado del gas de combustión. Para casos de elevado enriquecimiento de oxígeno, el gas de combustión limpio contendrá altos niveles de CO_2 , que puede ser licuado, comprimido, y en su caso comercializado como un producto o liberarse a un punto de secuestro tal como en la recuperación mejorada de petróleo (EOR). En estos casos el sistema de tratamiento de gas de combustión 20 también sirve como un sistema de purificación de CO_2 .

Una valoración económica del concepto de enriquecimiento con oxígeno puede mostrar también la viabilidad del sistema y procedimiento de combustión mejorada con oxidante descrito anteriormente. Por supuesto, los diferentes costes y su reparto variarán de una aplicación industrial a otra pero se puede llevar a cabo no obstante una evaluación global. El caso base en un ejemplo sería un procedimiento con corriente de aire convencional con una unidad FGD, una 30 unidad de deNO_x , sistemas de eliminación de mercurio y materia particulada (tal como precipitadores electrostáticos, filtros de mangas, lavadores, SCR, etc.). Se considera también el escenario de captura de CO_2 . En el caso de captura de CO_2 , la planta basal incluye un sistema lavador basado en MEA. Esto no se requerirá para el caso de oxi-combustión ya que produce de forma inherente un efluente rico en CO_2 .

35 El gasto de inversión del sistema de combustión enriquecido con oxígeno se reduce en al menos aproximadamente 40%. Esta estimación es conservadora y considera el hecho de que algunos de los componentes no se verán afectados por los menores volúmenes de gas de combustión. Igualmente en lo que respecta a control de emisiones de SO_x , mercurio y materia particulada, se reducen los costes de equipamiento relacionados en un conservador aproximadamente el 33%. Debido a las muy bajas tasas de formación de NO_x esperadas para una nueva planta con combustión enriquecida con oxígeno, la unidad SCR se retira del proceso.

40 Estas estimaciones indican que los gastos de inversión de la unidad de separación de aire (ASU) u otro sistema de generación de gas 40 serán más que compensadas por la reducción de coste relacionada con la reducción de tamaño del sistema de combustión y sistema 20 de control de contaminantes y la retirada de la unidad SCR. En el escenario de captura de CO_2 , el sistema enriquecido con oxígeno presenta una ventaja de coste incluso más clara frente al basal.

45 Sobre todo esto, la unidad 40 de separación de aire de la figura 4 es un sistema multi-producto, que genera una corriente de nitrógeno sustancialmente puro 94 además de la corriente 42 de oxígeno. En una aplicación dada el ASU se optimizará para producir oxígeno, nitrógeno, y posiblemente argón en las purezas y presiones deseadas. En un caso particular el ASU puede optimizarse para producir oxígeno gaseoso a baja presión para el procedimiento de combustión, y una corriente de nitrógeno de alto valor. De este modo, los ingresos del nitrógeno como producto pueden compensar los costes de producción del oxígeno. Este análisis sugiere que la técnica cuando se aplica a una nueva planta 50 comercial a escala real es económicamente viable.

Por tanto este sistema de combustión para generación de vapor conlleva un nuevo enfoque para el control multi-contaminante en procesos de combustión industrial ya que permite una eliminación más eficiente y con coste más efectivo de SO_x , NO_x , mercurio y materia particulada, consiguiéndose esta elevada eficiencia con la implementación de combustión enriquecida con oxígeno en el sistema de combustión y la reducción drástica resultante de la cantidad de 55 gas de combustión que se trata.

De forma adicional, cuando el secuestro de carbón llegue a ser una realidad el procedimiento descrito permite la liberación del gas de combustión rico en CO_2 24 en un punto de secuestro con un nivel relativamente bajo de procesamiento, ofreciendo así otra ventaja de coste enorme frente a los sistemas de combustión con aire actuales.

El procedimiento integrado propuesto conducirá de este modo a una nueva generación de procesos de combustión, caracterizados no sólo por emisiones bajas/nulas sino también por alta eficiencia y reducido gasto de inversión, que mejorará de forma drástica su competitividad en un mundo industrial cada vez más regulado en términos de emisiones.

La figura 6 ilustra una realización alternativa de un sistema de control de contaminantes por post-tratamiento de gas combustible 20b que incluye un dispositivo 112 de tratamiento de gas de combustión basado en plasma. La corriente 22 de gas de combustión en la figura 6 se alimenta a un sistema 20b de control de contaminante que incluye un sistema 110 de eliminación de partículas y un dispositivo 112 basado en plasma tal como un reactor de descarga de barrera. El fin de este dispositivo 112 es generar especies radicalarias que oxiden los contaminantes a temperaturas relativamente bajas. De ahí que NO se oxide a NO₂ y HNO₃, SO₂ a SO₃ y H₂SO₄, y Hg a HgO. Estos óxidos superiores y partículas se eliminan subsiguientemente en un recipiente de absorción, ESP por vía húmeda, etc. Con uso de oxidantes enriquecidos con oxígeno el volumen del gas de combustión que se alimenta al sistema de tratamiento de gas de combustión es reducido, con lo que se llega a usar equipo más compacto, y se reduce el consumo de energía del dispositivo. También la inyección de un oxidante enriquecido con oxígeno aguas arriba del dispositivo 112 basado en plasma podría mejorar la formación de las especies oxidantes radicalarias. Este sistema ofrece la ventaja de reducir el coste del tratamiento del gas de combustión, y en casos de alto enriquecimiento con oxígeno, produce una corriente de CO₂ limpia concentrada, que se puede comercializar o liberar en un lugar de secuestro.

La realización de la figura 6 incluye un sistema 110 de eliminación de partículas, tal como un ESP o filtros de mangas. El dispositivo 112 de tratamiento de gas de combustión basado en plasma puede ser cualquiera de los sistemas conocidos, tal como uno de los descritos en las patentes de Estados Unidos nº 6.132.692; 6.117.403; y 5.871.703, que se usa para eliminar la mayor parte de los contaminantes que quedan. En la primera etapa de este sistema un reactor de descarga de barrera o dispositivo similar genera especies radicales (OH, O, etc.) capaces de oxidar contaminantes a temperaturas relativamente bajas. De ahí que el NO se oxide a NO₂ y HNO₃, SO₂ a SO₃ y H₂SO₄, y Hg a HgO. La adición de un oxidante enriquecido con oxígeno a la corriente de entrada aumentaría la concentración de oxígeno y potencialmente aumentaría la tasa de formación de especies radicales. Las especies oxidadas y partículas que quedan se eliminan luego del gas de combustión en un recipiente de absorción y precipitador electrostático por vía húmeda. La eliminación de SO₂ y NO₂ puede mejorarse con la adición de un reactivo tal como amoníaco. Se recuperan subproductos que se puede comercializar tales como ácido sulfúrico, ácido nítrico, nitrato de amonio o sulfato de amonio. Este sistema es también capaz de eliminar especies metálicas tales como Ni, As, Cu, Pb, Zn etc. (McLarnon y col.). Esta característica será beneficiosa para sistemas de combustión que queman combustibles que contienen metales, por ejemplo, coque de petróleo con sus altos contenidos de vanadio y níquel.

El caudal másico del gas de combustión reducido se traslada a electrodos más pequeños y/o más cortos en el sistema de descarga de barrera 112, un recipiente de absorción más pequeño, y ESP por vía húmeda más pequeño. La zona del electrodo reducido también reducirá el consumo de energía del plasma de descarga. El enriquecimiento de oxígeno por la adición de una corriente de oxígeno o enriquecida con oxígeno 114 a la corriente que entra en el reactor de descarga de barrera 112 podría también mejorar la formación de la especie oxidante, reduciendo potencialmente el tamaño y el consumo de energía requeridos por el dispositivo.

Por lo tanto este sistema proporciona un proceso de control multi-contaminante de bajo coste, y en casos de enriquecimiento de oxígeno alto, produce una corriente de CO₂ concentrada limpia, que se puede comercializar o liberar en un lugar de secuestro.

Otra realización de la invención se refiere a un procedimiento de reconversión o re-energetización de un sistema de combustión para generación de vapor, de combustión con aire comercial, para reducir el coste global de control de emisiones. El procedimiento incluye las etapas de añadir un sistema de generación de gas enriquecido con oxígeno al sistema de combustión para generación de vapor para liberar una corriente enriquecida con oxígeno con 21% a 100% de oxígeno, liberación de la corriente enriquecida con oxígeno a un sistema de liberación de oxidante para producir una corriente oxidante para la cámara de combustión del sistema de combustión, y conseguir un caudal másico reducido del gas de combustión que sale de la cámara de combustión debido al enriquecimiento del oxidante con la corriente de gas enriquecida con oxígeno. El sistema de control de contaminantes del gas de combustión es modificado para que resulte ventajoso con la reducción del volumen de gas de combustión y los menores niveles de emisión del sistema para generación de vapor enriquecido con oxígeno mediante: a) reemplazo de al menos un dispositivo en el sistema de control de contaminantes del gas de combustión del sistema de combustión con un dispositivo de control de contaminantes de un tamaño inferior que consigue similar o mejor control de la contaminación para dispositivos de control de contaminantes de salida cuando el contaminante aún se tiene que eliminar para cumplir la misma normativa, b) para nuevos dispositivos de control requeridos debido a las regulaciones más exigentes, adición de al menos un dispositivo en el sistema de control de contaminantes del gas de combustión con un menor tamaño que el tamaño necesario para tratar el gas de combustión generado por este sistema de combustión cuando se opera con aire, y/o c) retirada del dispositivo dedicado a la reducción de NO_x cuando el sistema de combustión enriquecido con oxígeno alcanza niveles muy bajos de NO_x y el dispositivo no se requiere debido a la reducción de emisión alcanzada.

EJEMPLO

Las tablas 1, 2 y 3 siguientes comparan los costes de tres calderas de carbón pulverizado de combustión con oxígeno con los costes de calderas de combustión con aire convencionales, en un intervalo de tamaños de planta. De forma

5 específica se ha examinado el impacto de la oxi-combustión completa en los costes de tratamiento del gas de combustión de las calderas de carbón, con la suposición de que la oxi-combustión da lugar a la reducción en volúmenes de gas de combustión, y en consecuencia una reducción en los costes de control de emisiones. Para una comparación representativa las reducciones de coste se comparan con los gastos de costes de inversión y de operación de una
 10 unidad de separación de aire (ASU) que proporciona el oxígeno. Las tablas ilustran que el coste del ASU se compensa con ahorros post-tratamiento de modo que el coste de la planta completa se reduce con esta inversión, e incluso se reduciría más si los ejemplos se compararan con la planta de corriente de aire con sistema de eliminación de CO₂.

Los costes de inversión, de operación y totales se calculan para plantas de corriente de aire y oxígeno, para cuatro
 10 tamaños de planta: 30, 100, 200 y 500 MWe de potencia de salida. Más que la determinación de costes para las centrales eléctricas completas, sólo se incluyen en el análisis aquellos elementos de las centrales que difieren entre combustión con aire y con oxígeno. Estos elementos incluyen los siguientes:

- a) equipo de tratamiento de gas de combustión: FGD por vía húmeda para SO_x, SCR para NO_x, inyección de carbono activado para mercurio, y ESP para control de partículas;
- b) unidad de separación de aire (para casos de combustión con O₂);
- 15 c) caldera (unidad existente para casos de combustión con aire y O₂ reconvertido, nueva unidad para nuevos casos de combustión con O₂).

Cada uno de los tres casos descritos a continuación incluye una caldera de corriente de aire convencional con FGD, SCR, ESP y control de Hg. Se consideraron tres escenarios de combustión con O₂ (gas enriquecido con oxígeno = O₂ casi puro):

20 Caso 1: la caldera es un sistema de corriente de O₂ reconvertida con recirculación de gas de combustión (FGR). Se usan sistemas de FGD, SCR, ESP y de Hg.

Caso 2: la caldera es de sistema de corriente de O₂ reconvertida con recirculación de gas de combustión (FGR). Se usan sistemas FGD, ESP y de Hg. No se requiere SCR debido a que las reducciones de NO_x resultan de oxi-combustión.

25 Caso 3: La caldera es nueva unidad de corriente de O₂ completa compacta sin FGR o cualquier otro gas de dilución. Se usan sistemas FGD, ESP y Hg. No se usa SCR debido a que las reducciones de NO_x resultan de la oxi-combustión.

TABLA 1 – Costes de inversión (millones de dólares) de sistemas de combustión con aire frente a sistema de combustión con oxígeno en tres casos

TAMAÑO DE LA PLANTA (MWe)		500		200		100		30	
Oxidante		Aire	O ₂	Aire	O ₂	Aire	O ₂	Aire	O ₂
Costes de unidad post-tratamiento	FGD	\$ 129,60	\$ 83,30	\$ 78,50	\$ 55,10	\$ 59,50	\$ 41,70	\$ 36,70	\$ 25,80
	SCR	\$ 30,70	\$ 11,40	\$ 16,90	\$ 6,30	\$ 10,80	\$ 4,00	\$ 4,90	\$ 1,80
	Hg (inyección de carbono)	\$ 0,75	\$ 0,21	\$ 0,36	\$ 0,10	\$ 0,21	\$ 0,06	\$ 0,08	\$ 0,02
	ESP	\$ 25,00	\$ 8,90	\$ 13,60	\$ 4,80	\$ 8,60	\$ 3,10	\$ 3,90	\$ 1,40
Costes de post-tratamiento totales		\$ 186,05	% 104,31	\$ 109,36	\$ 66,30	\$ 79,11	\$ 48,86	\$ 45,58	\$ 29,02
Costes de post-tratamiento vs caso base			-44%		-39%		-38%		-36%
Coste de generación de gas enriquecido con oxígeno (ASU)			\$ 89,80		\$ 35,90		\$ 22,10		\$ 9,50

Caso 1

Sistema de combustión para generación de vapor (caldera)	\$ 210,00	\$ 210,00	\$ 84,00	\$ 84,00	\$ 42,00	\$ 42,00	\$ 12,60	\$ 12,60
Coste de inversión de la planta	\$ 396,05	\$ 404,11	\$ 193,36	\$ 186,20	\$ 121,11	\$ 112,96	\$ 58,18	% 51,12
Coste de inversión de planta vs caso base		2%		-4%		-7%		-12%

Caso 2

Sistema de combustión para generación de vapor (caldera)	\$ 210,00	\$ 210,00	\$ 84,00	\$ 84,00	\$ 42,00	\$ 42,00	\$ 12,60	\$ 12,60
Coste de inversión de la planta	\$ 396,05	\$ 392,71	\$ 193,36	\$ 179,90	\$ 121,11	\$ 108,96	\$ 58,18	% 49,32
Coste de inversión de planta vs caso base		-1%		-7%		-10%		-15%

5 Caso 3

Sistema de combustión para generación de vapor (caldera)	\$ 210,00	\$ 126,00	\$ 84,00	\$ 50,40	\$ 42,00	\$ 25,20	\$ 12,60	\$ 7,60
Coste de inversión de la planta	\$ 396,05	\$ 308,71	\$ 193,36	\$ 146,30	\$ 121,11	\$ 92,16	\$ 58,18	% 44,32
Coste de inversión de planta vs caso base		-22%		-24%		-24%		-24%

TABLA 2 – Costes de operación (millones de dólares/año) de los tres casos de la tabla 1

TAMAÑO DE LA PLANTA (MWe)		500		200		100		30	
Oxidante		Aire	O ₂	Aire	O ₂	Aire	O ₂	Aire	O ₂
Post-tratamiento	FGD	\$ 8,70	\$ 6,80	\$ 4,30	\$ 3,40	\$ 2,60	\$ 2,10	\$ 1,30	\$ 1,10
	SCR	\$ 1,89	\$ 1,46	\$ 0,86	\$ 0,63	\$ 0,48	\$ 0,33	\$ 0,18	\$ 0,12
	Hg (inyección de carbono)	\$ 1,61	\$ 0,34	\$ 0,64	\$ 0,13	\$ 0,32	\$ 0,07	\$ 0,10	\$ 0,02
	ESP	\$ 9,20	\$ 3,20	\$ 4,90	\$ 1,70	\$ 3,10	\$ 1,10	\$ 1,40	\$ 0,50
Costes de post-tratamiento totales		\$ 21,40	% 11,80	\$ 10,70	\$ 5,86	\$ 6,50	\$ 3,60	\$ 2,98	\$ 1,74
Costes de post-tratamiento vs caso base			-45%		-45%		-45%		-42%
Generación de gas con oxígeno (ASU)			\$ 15,60		\$ 6,30		\$ 3,10		\$ 0,90

Caso 1

Coste de operación de la planta	\$ 21,40	\$ 27,40	\$ 10,70	\$ 12,10	\$ 6,50	\$ 6,70	\$ 2,90	\$ 2,7
Coste de operación de planta vs caso base		28%		13%		3%		-7%

Casos 2 y 3

Coste de operación de la planta	\$ 21,40	\$ 25,90	\$ 10,70	\$ 11,50	\$ 6,50	\$ 6,40	\$ 2,90	\$ 2,50
Coste de operación de planta vs caso base		21%		7%		-2%		-14%

5 **TABLA 3** – Costes anuales totales (millones de dólares/año) de los tres casos de tablas 1 y 2

TAMAÑO DE LA PLANTA (MWe)		500		200		100		30	
Oxidante		Aire	O ₂	Aire	O ₂	Aire	O ₂	Aire	O ₂
Post-tratamiento	FGD	\$ 37,20	\$ 25,30	\$ 21,50	\$ 15,50	\$ 15,70	\$ 11,30	\$ 9,40	\$ 6,80
	SCR	\$ 8,60	\$ 4,00	\$ 4,60	\$ 2,00	\$ 2,90	\$ 1,20	\$ 1,30	\$ 0,50
	Hg (inyección de carbono)	\$ 1,80	\$ 0,40	\$ 0,70	\$ 0,20	\$ 0,40	\$ 0,10	\$ 0,10	\$ 0,00
	ESP	\$ 14,70	\$ 5,10	\$ 7,90	\$ 2,80	\$ 5,00	\$ 1,70	\$ 2,20	\$ 0,80
Coste de post-tratamiento totales		\$ 62,30	\$ 34,80	\$ 34,70	\$ 20,50	\$ 24,00	\$ 14,30	\$ 13,00	\$ 8,10
Coste de post-tratamiento vs caso base			-44%		-41%		-40%		-38%
Generación de gas enriquecido con oxígeno (ASU)			\$ 35,40		\$ 14,20		\$ 8,00		\$ 3,00

Caso 1

Sistema de combustión para generación de vapor (caldera)	\$ 46,20	\$ 46,20	\$ 18,50	\$ 18,50	\$ 9,20	\$ 9,20	\$ 2,80	\$ 2,80
Coste anual de la planta	\$ 108,50	\$ 116,40	\$ 53,20	\$ 53,20	\$ 33,20	\$ 31,50	\$ 15,80	% 13,90
Coste anual de la planta vs caso base		7%		0%		-5%		-12%

Caso 2

Sistema de combustión para generación de vapor (caldera)	\$ 46,20	\$ 46,20	\$ 18,50	\$ 18,50	\$ 9,20	\$ 9,20	\$ 2,80	\$ 2,80
Coste anual de la planta	\$ 108,50	\$ 112,40	\$ 53,20	\$ 51,20	\$ 33,20	\$ 30,30	\$ 15,80	% 13,40
Coste anual de la planta vs caso base		4%		-4%		-9%		-15%

Caso 3

Sistema de combustión para generación de vapor (caldera)	\$ 46,20	\$ 27,70	\$ 18,50	\$ 11,10	\$ 9,20	\$ 5,50	\$ 2,80	\$ 1,70
Coste anual de la planta	\$ 108,50	\$ 93,90	\$ 53,20	\$ 43,80	\$ 33,20	\$ 26,60	\$ 15,80	% 12,30
Coste anual de la planta vs caso base		-13%		-18%		-20%		-22%

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de combustión para generación de vapor, que comprende:
 - proporcionar una corriente (42) de gas enriquecido con oxígeno con un contenido en oxígeno de 21 a 100%;
 - crear una corriente oxidante (46) que contiene la corriente de gas enriquecida con oxígeno (42);
 - 5 combustión de un combustible en la corriente de oxidante (42) en una cámara (10) de combustión que genera vapor y que genera gas (22) de combustión que presenta un caudal másico de gas de combustión que es menor que un caudal másico del gas de combustión generado por la cámara (10) de combustión cuando opera con el mismo caudal másico de combustible y con aire que la corriente oxidante; y
 - 10 reducción de la cantidad de al menos una materia particulada, SO_x, NO_x y mercurio en el gas (22) de combustión con un sistema (20) de control de contaminantes de gas de combustión, en el que la etapa de crear una corriente oxidante (46) comprende la liberación de un gas (80) de dilución en el gas enriquecido con oxígeno (42) formando la corriente oxidante (46), y el gas de dilución comprende gas de combustión húmedo o seco recirculado.
- 15 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la corriente de gas enriquecida con oxígeno (42) presenta un contenido en oxígeno de aproximadamente el 90% o más.
3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la corriente oxidante (46) presenta un contenido en oxígeno de aproximadamente el 90% o más.
- 20 4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la corriente de gas enriquecida con oxígeno se genera con una unidad (40) de separación de aire configurada para separar aire en al menos una primera corriente (42) de oxígeno gaseoso que presenta una pureza de aproximadamente el 90% o más y una segunda corriente (94).
5. El procedimiento de la reivindicación 4, en el que la segunda corriente (94) es nitrógeno que presenta una pureza de aproximadamente 90% o más.
- 25 6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la corriente de gas enriquecida con oxígeno (42) es generada por una unidad (40) de separación de aire configurada para separar aire en al menos una primera corriente (42) de oxígeno gaseoso que presenta una pureza de aproximadamente 95% o más y una segunda corriente (94).
7. El procedimiento de la reivindicación 6, en el que la segunda corriente (94) es nitrógeno que presenta una pureza entre aproximadamente 98% o más.
8. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende además la generación de electricidad con vapor de la cámara (10) de combustión.
- 30 9. El procedimiento de la reivindicación 1, en la que el combustible (32) comprende gas natural, gases residuales de procesos industriales, u otros combustibles gaseosos.
10. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el combustible (32) comprende carbón, coque, coque de quemador, residuos pesados sólidos u otros combustibles sólidos.
- 35 11. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el combustible (32) comprende aceite, residuos pesados líquidos u otros combustibles líquidos.
12. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el sistema (20) de control de contaminante de gas de combustión incluye dispositivos separados (100, 102, 104, 106) para la reducción de materia particulada, SO_x, NO_x y mercurio.
13. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el sistema (20) de control de contaminante del gas de combustión incluye un dispositivo combinado para la reducción de al menos dos entre materia particulada, SO_x, NO_x y mercurio.
- 40 14. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el sistema (20) de control de contaminante del gas de combustión incluye un dispositivo de tratamiento de gas de combustión basado en plasma (112) para la oxidación de al menos uno de NO, SO₂ y Hg, en óxidos solubles en agua.
15. El procedimiento de la reivindicación 14, en el que el dispositivo de tratamiento de gas de combustión basado en plasma (112) se mejora con inyección de oxígeno (114).
- 45 16. El procedimiento de la reivindicación 14, que comprende un recipiente de absorción y un precipitador electrostático que recibe los óxidos solubles en agua del dispositivo de tratamiento de gas de combustión basado en plasma (112) y reduce la cantidad de los óxidos solubles en agua.
17. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el caudal másico de gas de combustión que sale de la cámara (10)

de combustión es al menos un factor de dos veces menor que el caudal másico de gas de combustión que sale de la cámara (10) de combustión cuando la cámara de combustión opera en las mismas condiciones excepto con aire como la corriente oxidante.

- 5 18. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el sistema de control de contaminantes del gas de combustión (20) incluye dispositivos que presentan capacidades de flujo de gas de combustión menores que la capacidad de gas de combustión necesaria para tratar un gas de combustión generado por la cámara (10) de combustión cuando funciona con aire como la corriente oxidante.

FIGURA 1

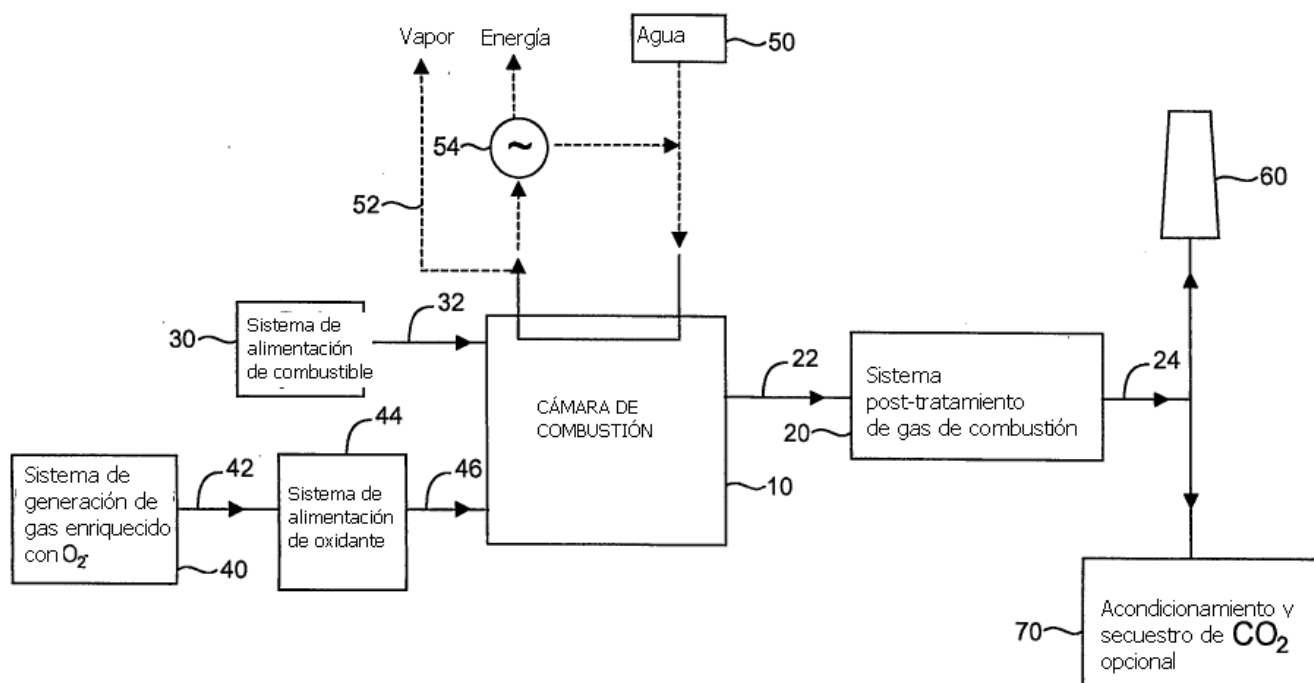


FIGURA 2

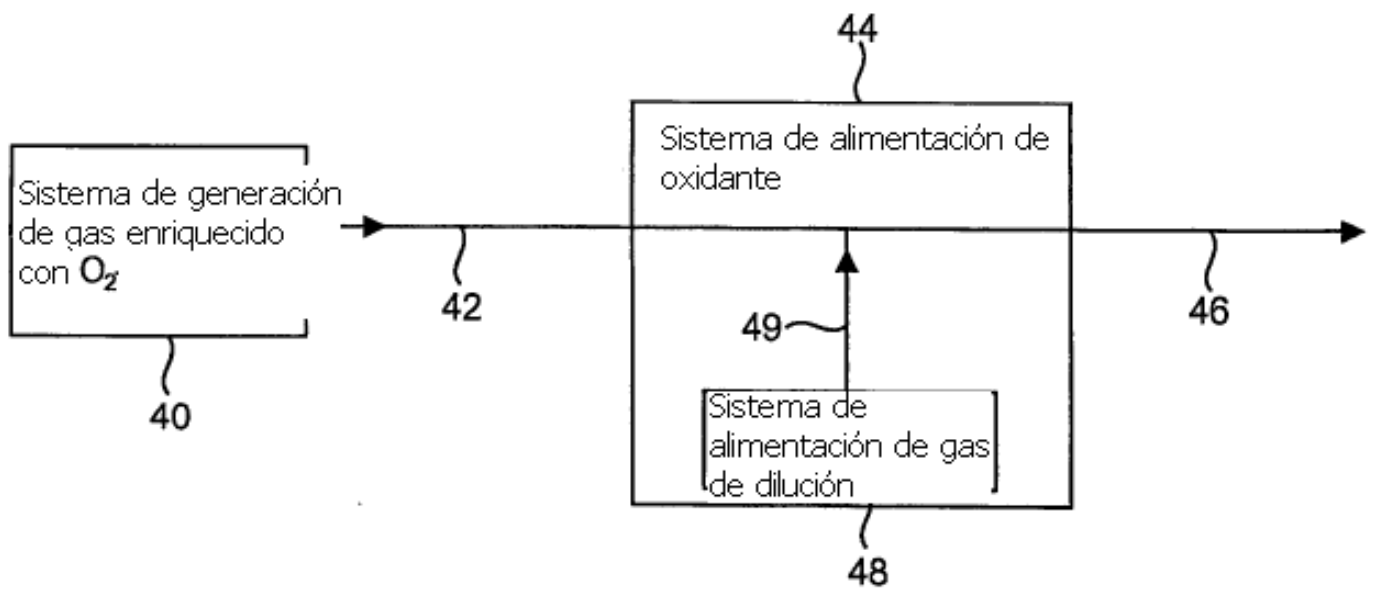


FIGURA 3

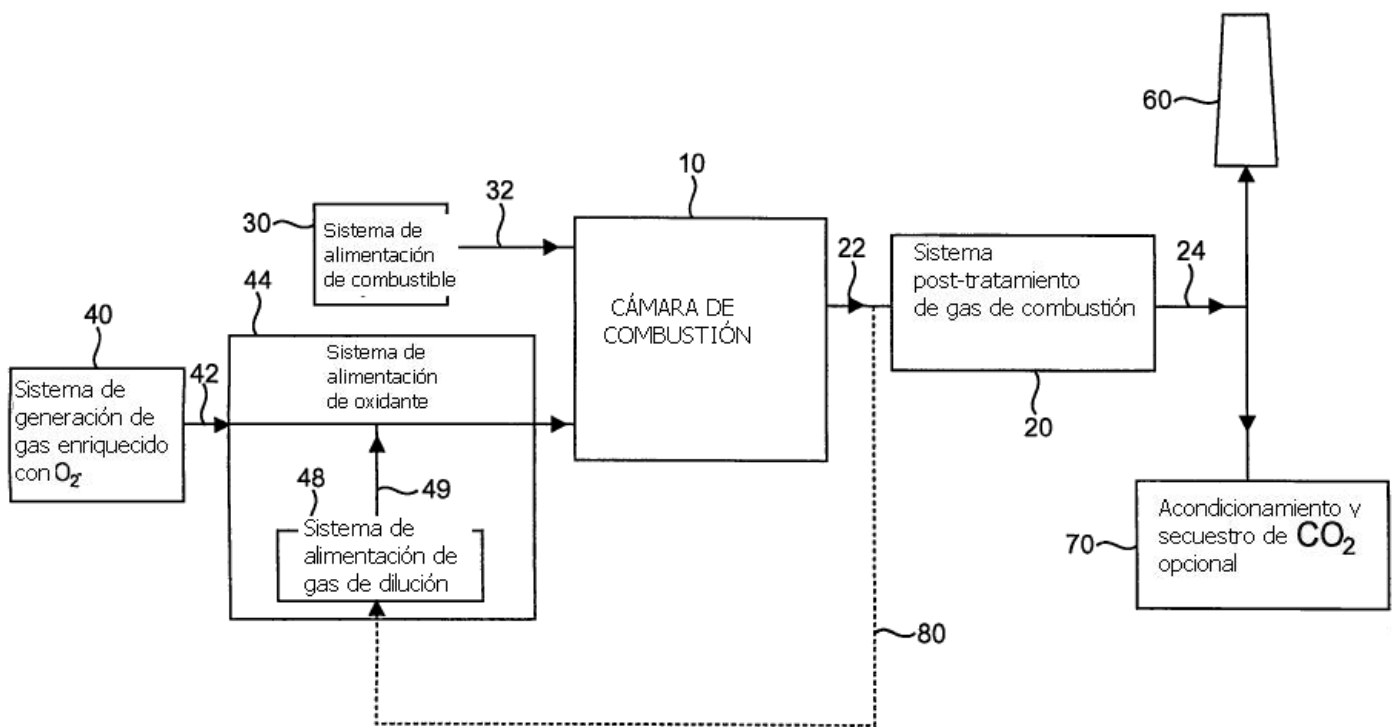


FIGURA 4

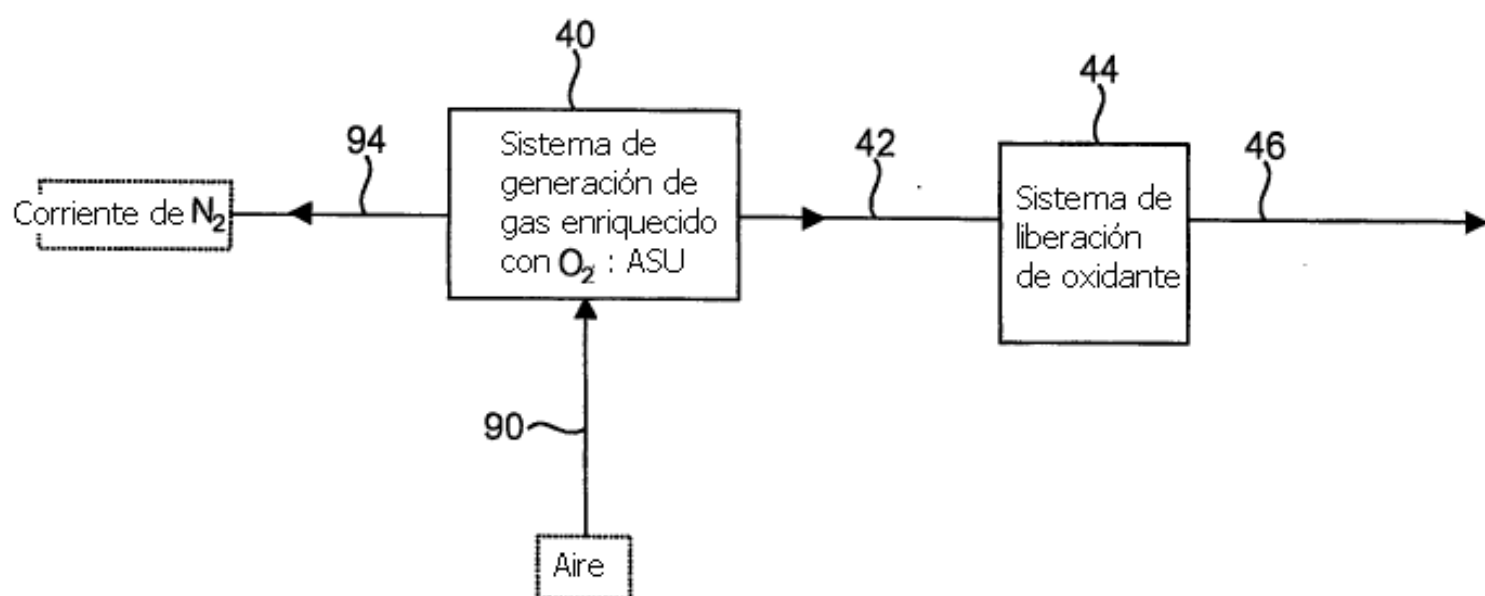


FIGURA 5

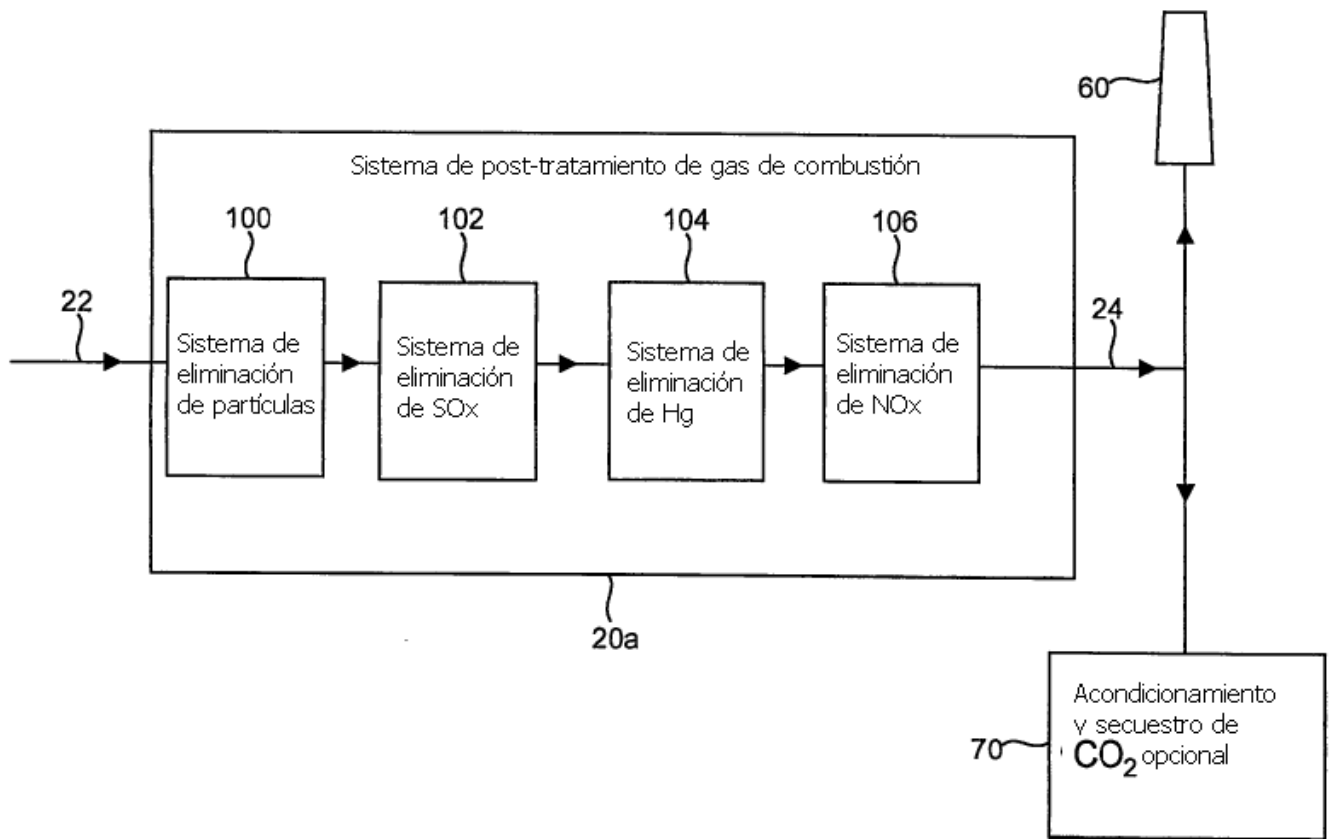


FIGURA 6

