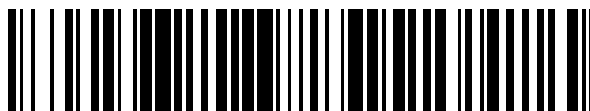


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 386 060**

51 Int. Cl.:
B01D 53/62

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08831664 .1**
96 Fecha de presentación: **19.09.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2205341**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.07.2010**

54 Título: **Eliminación de dióxido de carbono de corrientes de gas de desecho a través de co-
generación de minerales de carbono y/o bicarbonato**

30 Prioridad:
20.09.2007 US 973948 P
29.02.2008 US 32802
03.03.2008 US 33298

73 Titular/es:
SKYONIC CORPORATION
1221 SOUTH MOPAC EXPRESSWAY SUITE 340
AUSTIN, TX 78746, US

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
08.08.2012

72 Inventor/es:
JONES, Joe, David y
ST. ANGELO, David

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
08.08.2012

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

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).

ES 2 386 060 T3

DESCRIPCIÓN

Eliminación de dióxido de carbono de corrientes de gas de desecho a través de co-generación de minerales de carbonato y/o bicarbonato

1. Campo de la invención

La presente invención se refiere de manera general al campo de la eliminación de dióxido de carbono y, de manera colateral con la eliminación, otros contaminantes de corrientes de desecho. De manera más particular, la presente invención se refiere a la eliminación de dióxido de carbono y otros contaminantes de corrientes de desecho a través de la absorción de dióxido de carbono y otros contaminantes de corrientes concentradas de tipo fluido-gas y posteriormente co-generación de materiales de carbonato y bicarbonato que arrastran y neutralizan cualesquiera contaminantes absorbidos.

2. Técnica relacionada

El documento WO 2006/034339 divulga aparatos y procedimientos para la eliminación de CO₂ y otros contaminantes de una corriente de gas. El procedimiento descrito en el presente documento comprende la etapa de obtener OH⁻ en una mezcla acuosa y de mezclar ese OH⁻ con la corriente de gas, produciendo de este modo carbonato y/o bicarbonato.

Además, la preocupación doméstica e internacional considerable tanto en el sector privado como en el sector comercial se ha centrado de manera creciente durante las últimas cuatro décadas en las emisiones al aire procedentes de la industria. En particular, la atención se ha centrado en los gases de efecto invernadero que presentan la propiedad de afectar la retención del calor solar en la atmósfera, produciendo el "efecto invernadero". El efecto invernadero tiene lugar cuando el calor incidente que procede del sol queda atrapado en la atmósfera y en la hidrosfera de la tierra, aumentando la temperatura media de la atmósfera, la temperatura de los océanos y medidas de temperatura media del planeta Tierra, hasta e incluyendo el punto de cambio climático; existe el consenso general de que el efecto constituye una influencia sobre el balance térmico de la Tierra, aunque las tasas, el alcance de la afección de la combustión de materiales por parte del hombre y el alcance, dirección y magnitud del efecto se encuentran bajo debate. A pesar del debate, parece que existe un acuerdo generalizado de que resulta beneficioso eliminar CO₂ (y otras sustancias químicas) de las fuentes de emisión estacionarias siempre que el coste para llevarlo a cabo sea suficientemente pequeño.

Los gases de efecto invernadero están formados de forma predominante por dióxido de carbono y están producidos por las plantas municipales de producción eléctrica y las plantas industriales de generación eléctrica a gran escala, aunque también son producidos en cualquier combustión de carbono (tal como automóviles, deforestación de selvas, combustión simple, etc.), a pesar de que las emisiones estacionarias más concentradas tienen lugar en las plantas de generación eléctrica eléctrica a lo largo del planeta, lo que hace que la reducción o la eliminación en estos puntos fijos constituya un atractivo para llevar a cabo la tecnología de eliminación. Debido a que la producción eléctrica es la causa principal de las emisiones de gases de efecto invernadero, en los últimos treinta años se han investigado y estudiado de manera intensiva procedimientos tales como reducción de la intensidad de carbono, mejora de la eficacia y acción secuestrante de carbono en el fluido-gas de las plantas de generación eléctrica por varios medios.

La reducción de la intensidad implica el uso alternativo de fuentes eléctrica que procedan del carbono tales como nuclear, hidroeléctrica, fotovoltaica, geotérmica y otras fuentes eléctrica eléctrica para reducir el porcentaje eléctrica producida a través de la combustión exclusiva de carbono. Mientras que estas técnicas de generación eléctrica continúan ganando en términos de producción total eléctrica, se espera que las previsiones de la demanda de electricidad a nivel mundial aumenten a tasas más rápidas que la producción eléctrica a partir de estos procedimientos. Por tanto, se espera que las emisiones de gases de efecto invernadero de carbono aumenten a pesar de la proliferación de las fuentes eléctrica no basadas en el carbono.

De manera general, la mejora de la eficacia se ha centrado en técnicas de mejora de la combustión de carbono a través de precombustión, descarbonización, combustión asistida con oxígeno, etc, en primer lugar reduciendo la cantidad de CO₂ producida y posteriormente oxidando todos los contaminantes potenciales tanto como sea posible. De igual forma, la técnica aumenta la cantidad eléctrica generada por emisión de dióxido de carbono liberada para una mejora eficacia. Al tiempo que los pasos en este área han mejorado la eficacia de combustión, existe algo de mejora adicional a obtener a partir del presente campo de esfuerzo.

Los intentos de secuestro de carbono (en la forma inicial de CO₂ gaseoso) han generado muchas técnicas variadas, que de manera general se pueden clasificar en sistemas geológicos, terrestres y oceánicos. Principalmente estas técnicas están centradas en el transporte del dióxido de carbono generado hasta los puntos físicos y la inyección del dióxido de carbono en el interior de los depósitos geológicos, de suelo u oceánicos. Cada una de estas técnicas secuestrantes implican costes elevados relativos a la preparación de CO₂ para el transporte, la consecución del transporte y la puesta en práctica de la inyección en el interior del "banco de carbono". Como tal, de manera general, estas técnicas no son viables económicamente y en muchos casos consumen más energía que el carbono original producido.

El secuestro de carbono también puede incluir varios procedimientos industriales que incluyen el lavado, membranas, O_2 de bajo coste e hidratos. No obstante, cada una de estas tecnologías sufren debido al aumento de los costes de inversión de la planta hasta niveles no rentables, y el efecto de la captura de CO_2 sobre el coste de la electricidad es prohibitivo.

- 5 No se pretende que los inconvenientes referenciados sean exhaustivos, sino que se encuentran entre los muchos que tienden a perjudicar la eficacia de las técnicas previamente conocidas para la eliminación de dióxido de carbono procedente de corrientes de desecho; no obstante, los mencionados en el presente documento son suficientes para demostrar que las metodologías que aparecen en la técnica todavía no resultan satisfactorias y que existe una necesidad importante en cuanto a las técnicas descritas y reivindicadas en la presente divulgación.

10 **Sumario**

Una realización descrita en el presente documento se refiere a procedimientos para la eliminación de una cantidad inicial de dióxido de carbono de una corriente de gas que comprende: obtener un hidróxido en una mezcla acuosa; obtener cloro; mezclar el hidróxido con la corriente de gas para generar productos de carbonato, productos de bicarbonato, o una mezcla de productos de carbonato y bicarbonato, separar dichos productos de carbonato y/o bicarbonato de la mezcla, eliminar una parte de la cantidad inicial de dióxido de carbono de la corriente de gas; combinar el cloro con agua para formar ácido hipocloroso; desintegrar el ácido hipocloroso para formar un ácido clorhídrico y oxígeno; y combinar el ácido clorhídrico con carbonato de calcio para formar cloruro de calcio y una cantidad reducida de dióxido de carbono. En otras realizaciones, el procedimiento además comprende obtener hidrógeno, y someter el hidrógeno a combustión en una planta de generación eléctrica. En algunas realizaciones, la cantidad reducida de dióxido de carbono es la mitad de la cantidad inicial de dióxido de carbono. En otra realización, el hidróxido es hidróxido de sodio.

Otras realizaciones se refieren a un procedimiento para eliminar una cantidad inicial de dióxido de carbono de una corriente gaseosa que comprende: obtener un hidróxido en una mezcla acuosa; ácido clorhídrico; mezclar el hidróxido con la corriente gaseosa para generar productos de carbonato, productos de bicarbonato o una mezcla de productos de carbonato y bicarbonato; y separar dichos productos de carbonato y/o bicarbonato de la mezcla, eliminando de este modo una parte de la cantidad inicial de dióxido de carbono de la corriente gaseosa. En algunas realizaciones el procedimiento además comprende obtener hidrógeno; y someter a combustión el hidrógeno en una planta de generación eléctrica. En otra realización, la cantidad reducida de dióxido de carbono es la mitad de la cantidad inicial de dióxido de carbono. En otra realización, el hidróxido es hidróxido de sodio.

Otras realizaciones se refieren a un aparato que comprende: una cámara de electrolisis que comprende al menos un cátodo y al menos un ánodo, estando la cámara de electrolisis adaptada para producir un hidróxido, hidrógeno, y cloro durante el uso; una primera configuración de equipamiento de mezcla conectado de forma operativa a la cámara de electrolisis y a un conducto adaptado para que contenga una corriente de gas durante su uso, estando adaptado el equipamiento de mezcla para mezclar el hidróxido de la cámara de electrolisis con la corriente gaseosa durante el uso con el fin de crear una mezcla en la cual los compuestos de carbono, azufre y/o nitrógeno de la corriente gaseosa puedan reaccionar con el hidróxido; una segunda configuración de equipamiento de mezcla conectada de forma operativa a la cámara de electrolisis y adaptada para mezclar el cloro con agua durante el uso con el fin de crear ácido hipocloroso; equipamiento de procedimiento adaptado para desintegrar el ácido hipocloroso con el fin de crear ácido clorhídrico y oxígeno; una tercera configuración de equipamiento de mezcla adaptada para combinar el ácido clorhídrico y carbonato de calcio con el fin de crear cloruro de calcio y dióxido de carbono durante el uso; y una cámara de separación conectada de forma operativa al equipamiento de mezcla y adaptada para separar la mezcla en una fase gaseosa por un lado y en una fase sólida y/o líquida.

Otras realizaciones se refieren a un aparato que comprende: una cámara de electrolisis que comprende al menos un cátodo y al menos un ánodo, estando la cámara de electrolisis adaptada para producir hidróxido, hidrógeno y oxígeno durante el uso; una primera configuración de equipamiento de mezcla conectado de forma operativa a la cámara de electrolisis y a un conducto adaptado para que contenga una corriente de gas durante su uso, estando adaptado el equipamiento de mezcla para mezclar el hidróxido de la cámara de electrolisis con la corriente gaseosa durante el uso con el fin de crear una mezcla en la cual los compuestos de carbono, azufre y/o nitrógeno de la corriente gaseosa puedan reaccionar con el hidróxido; una cámara conectada de forma operativa al lado del ánodo de la célula y adaptada para separar la mezcla en una fase gaseosa por un lado y una fase líquida; y una cámara conectada de forma operativa al lado del cátodo de la célula y adaptada para separar la mezcla en una fase gaseosa por un lado y una fase líquida.

Otras realizaciones se refieren a un aparato que comprende: una cámara de electrolisis que comprende al menos un cátodo y al menos un ánodo, estando la cámara de electrolisis adaptada para producir hidróxido, al tiempo que elimina hidrógeno, mediante el consumo de oxígeno durante el uso; una primera configuración de equipamiento de mezcla conectado de forma operativa a la cámara de electrolisis y a un conducto adaptado para que contenga una corriente de gas durante su uso, estando adaptado el equipamiento de mezcla para mezclar el hidróxido de la cámara de electrolisis con la corriente gaseosa durante el uso con el fin de crear una mezcla en la cual los compuestos de carbono, azufre y/o nitrógeno de la corriente gaseosa puedan reaccionar con el hidróxido; una cámara conectada de forma operativa al lado del ánodo de la célula y adaptada para separar la mezcla en una fase

gaseosa por un lado y una fase líquida; y una cámara conectada de forma operativa al lado del cátodo de la célula y adaptada para separar la mezcla en una fase gaseosa por un lado y una fase líquida.

La presente invención se refiere a un procedimiento para separar metales pesados del agua en un condensado de fluido-gas a partir de un procedimiento en el que se elimina dióxido de carbono de una corriente gaseosa en una planta de generación eléctrica eléctrica, que comprende: obtener una sal de cloruro; mezclar la sal con agua, vapor, o ambos para producir una solución; someter la solución a electrolisis para producir un hidróxido y gas de cloro; mezclar una parte del hidróxido con la corriente de fluido-gas para generar productos de carbonato, productos de bicarbonato o una mezcla de productos de carbonato y bicarbonato; separar dichos productos de carbonato y/o bicarbonato de la mezcla, eliminando de esta forma el dióxido de carbono de la corriente gaseosa; añadir una parte del hidróxido al condensado de fluido-gas para modificar su pH desde ácido a básico, dando lugar a la precipitación de los metales pesados; y hacer pasar el condensado a través de un medio de filtración; en realizaciones preferidas el medio de filtración comprende carbón activado; en otras realizaciones, el condensado se alimenta por gravedad a través del medio de filtración; en otras realizaciones el condensado se bombea de forma activa a través del medio de filtración.

Otras realizaciones descritas en el presente documento se refieren a un procedimiento para separar metales pesados de agua en un condensado de fluido-gas a partir de un procedimiento en el que se elimina dióxido de carbono de una corriente gaseosa en una planta de generación eléctrica eléctrica, que comprende: obtener una sal de cloruro; mezclar la sal con ácido sulfúrico y calentar para obtener una solución; evaporar el ácido clorhídrico resultante de la mezcla; someter a electrolisis la solución de sulfato para producir un hidróxido y gas de oxígeno; mezclar una parte del hidróxido con la corriente de fluido-gas para generar productos de carbonato, productos de bicarbonato o una mezcla de productos de carbonato y bicarbonato; separar dichos productos de carbonato y/o bicarbonato de la mezcla, eliminando de esta forma el dióxido de carbono de la corriente gaseosa; añadir una parte del hidróxido al condensado de fluido-gas para modificar su pH desde ácido a básico, dando lugar a la precipitación de los metales pesados; y hacer pasar el condensado a través de un medio de filtración; en algunas realizaciones, el medio de filtración comprende carbón activado; en otras realizaciones, el condensado se alimenta por gravedad a través del medio de filtración; en otras realizaciones el condensado se bombea de forma activa a través del medio de filtración. En otras realizaciones, el oxígeno se consume en la célula de electrolisis para evitar la producción de hidrógeno.

Otras realizaciones se refieren a un procedimiento para reciclar gas de cloro de un procedimiento en el cual se elimina dióxido de carbono de una corriente gaseosa en una planta de generación eléctrica eléctrica que comprende: obtener una sal de cloruro; mezclar la sal con agua, vapor, o ambos para producir una solución; someter la solución a electrolisis para producir un hidróxido y gas de cloro; mezclar el hidróxido con la corriente de fluido-gas para generar productos de carbonato, productos de bicarbonato o una mezcla de productos de carbonato y bicarbonato; separar dichos productos de carbonato y/o bicarbonato de la mezcla, eliminando de esta forma el dióxido de carbono de la corriente gaseosa; hacer reaccionar el gas de cloro con agua y luz para producir ácido muriático y oxígeno; y devolver el oxígeno a la entrada de aire de la planta de generación eléctrica eléctrica; en algunas realizaciones el ácido muriático se neutraliza haciéndolo reaccionar con los productos de bicarbonato del grupo I separados de la mezcla para producir una sal de cloruro del grupo I, agua y gas de dióxido de carbono. En otras realizaciones, el ácido muriático se neutraliza haciéndolo reaccionar con productos de carbonato del grupo II separados de la mezcla para producir una sal de cloruro del grupo II y gas de dióxido de carbono. En otras realizaciones, el ácido muriático se neutraliza haciéndolo reaccionar con productos de carbonato del grupo I separados de la mezcla para producir una sal de cloruro del grupo I y un bicarbonato del grupo I. En otras realizaciones la reacción se consigue por medio de mezcla simple. En otras realizaciones, la reacción se consigue a través de una membrana, y se extrae la energía-CC de la batería ácido-base formada de este modo.

Otras realizaciones se refieren a un procedimiento para generar ácido clorhídrico a partir de un procedimiento en el cual se elimina dióxido de carbono de una corriente gaseosa en una planta de generación eléctrica eléctrica que comprende: obtener una sal de cloruro; mezclar la sal con ácido sulfúrico para producir una solución, evaporar el ácido clorhídrico resultante de la mezcla; someter la solución a electrolisis para producir un hidróxido y gas de oxígeno; mezclar el hidróxido con la corriente de fluido-gas para generar productos de carbonato, productos de bicarbonato o una mezcla de productos de carbonato y bicarbonato; separar dichos productos de carbonato y/o bicarbonato de la mezcla, eliminando de esta forma el dióxido de carbono de la corriente gaseosa. En algunas realizaciones el ácido clorhídrico se neutraliza haciéndolo reaccionar con productos de bicarbonato del grupo I separados de la mezcla para producir una sal de cloruro del grupo I, agua y gas de dióxido de carbono. En otras realizaciones, el ácido clorhídrico se neutraliza haciéndolo reaccionar con productos de carbonato del grupo II separados de la mezcla para producir una sal de cloruro del grupo II y gas de dióxido de carbono. En otras realizaciones, el ácido clorhídrico se neutraliza haciéndolo reaccionar con productos de carbonato del grupo I separados de la mezcla para producir una sal de cloruro del grupo I y un bicarbonato del grupo I. En otras realizaciones la reacción se consigue por medio de mezcla simple. En otras realizaciones, la reacción se consigue a través de una membrana, y se extrae la energía-CC de la batería ácido-base formada de este modo. En otras realizaciones el oxígeno se consume en la célula de electrolisis para evitar la producción de hidrógeno.

Otras realizaciones se refieren a un procedimiento de eliminación de dióxido de carbono de una corriente gaseosa en una planta de generación eléctrica eléctrica, que comprende: obtener una sal de cloruro; mezclar la sal con agua,

vapor, o ambos para producir una solución; someter la solución a electrolisis para producir un hidróxido y gas de cloro; mezclar el hidróxido con la corriente de fluido-gas para generar productos de carbonato, productos de bicarbonato o una mezcla de productos de carbonato y bicarbonato; separar dichos productos de carbonato y/o bicarbonato de la mezcla, eliminando de esta forma el dióxido de carbono de la corriente gaseosa; en la que la mezcla tiene lugar en un par de columnas de burbujeo que comprende una columna formadora de carbonato, en el que el carbonato se forma a partir de hidróxido y de dióxido de carbono, y una columna formadora de bicarbonato, en la que el bicarbonato se forma a partir del carbonato. En algunas realizaciones la columna formadora de bicarbonato se humedece y se rellena, pero contiene esencialmente un nivel cero de líquidos, y se empareja con una columna formadora de carbonato de líquido. En otras realizaciones las columnas formadoras de carbonato y bicarbonato se encuentran ambas humedecidas y rellenas, pero contienen esencialmente un nivel cero de líquidos.

Otras realizaciones se refieren a un procedimiento para eliminar dióxido de carbono de una corriente gaseosa en una planta de generación eléctrica eléctrica, que comprende: obtener una sal de cloruro; mezclar la sal con ácido sulfúrico para producir una solución; evaporar el ácido clorhídrico resultante de la mezcla; someter a electrolisis el sulfato para producir un hidróxido y gas de oxígeno; mezclar el hidróxido con la corriente de fluido-gas para generar productos de carbonato, productos de bicarbonato o una mezcla de productos de carbonato y bicarbonato; separar dichos productos de carbonato y/o bicarbonato de la mezcla, eliminando de esta forma el dióxido de carbono de la corriente gaseosa; en el que la mezcla tiene lugar en un par de columnas de burbujeo que comprende una columna formadora de carbonato, en la que el carbonato se forma a partir de hidróxido y de dióxido de carbono, y una columna formadora de bicarbonato, en la que el bicarbonato se forma a partir del carbonato. En algunas realizaciones la columna formadora de bicarbonato se humedece y se rellena, pero contiene esencialmente un nivel cero de líquidos, y se empareja con una columna formadora de carbonato de líquido. En otras realizaciones las columnas formadoras de carbonato y bicarbonato se encuentran ambas humedecidas y rellenas, pero contienen esencialmente un nivel cero de líquidos.

Otras realizaciones se refieren a un procedimiento para eliminar dióxido de carbono de una corriente gaseosa en una planta de generación eléctrica eléctrica, que comprende: obtener una sal de cloruro; mezclar la sal con ácido sulfúrico para producir una solución; precipitar el sulfato resultante de la mezcla dejando ácido clorhídrico; añadir el precipitado a una solución acuosa; someter a electrolisis la solución para producir un hidróxido y gas de cloro; mezclar el hidróxido con la corriente de fluido-gas para generar productos de carbonato, productos de bicarbonato o una mezcla de productos de carbonato y bicarbonato; y separar dichos productos de carbonato y/o bicarbonato de la mezcla, eliminando de esta forma el dióxido de carbono de la corriente gaseosa; en el que la mezcla tiene lugar en una columna de burbujeo única en la cual el hidróxido es convertido en carbonato en la sección superior de la columna, que posteriormente se convierte en bicarbonato en la sección inferior de la columna.

Otras realizaciones se refieren a un procedimiento para eliminar dióxido de carbono de una corriente gaseosa en una planta de generación eléctrica eléctrica, que comprende: obtener una sal de cloruro; mezclar la sal con agua, vapor o ambos para producir una solución; someter a electrolisis la solución para producir un hidróxido y gas de hidrógeno; mezclar el hidróxido con la corriente de fluido-gas para generar productos de carbonato, productos de bicarbonato o una mezcla de productos de carbonato y bicarbonato; y separar dichos productos de carbonato y/o bicarbonato de la mezcla, eliminando de esta forma el dióxido de carbono de la corriente gaseosa; en el que se usa calor obtenido a partir de residuos en la planta de generación eléctrica eléctrica para elevar la temperatura a la cual tiene lugar la electrolisis hasta una temperatura a la cual la energía necesaria para la electrolisis es igual a la energía máxima teórica retornable a partir del gas de hidrógeno producido por la electrolisis.

Otras realizaciones se refieren a un procedimiento para eliminar dióxido de carbono de una corriente gaseosa en una planta de generación eléctrica eléctrica, que comprende: obtener una sal de cloruro; mezclar la sal con ácido sulfúrico para producir una solución; evaporar el ácido clorhídrico resultante de la mezcla; someter a electrolisis la solución de sulfato para producir un hidróxido y gas de hidrógeno; mezclar el hidróxido con la corriente de fluido-gas para generar productos de carbonato, productos de bicarbonato o una mezcla de productos de carbonato y bicarbonato; y separar dichos productos de carbonato y/o bicarbonato de la mezcla, eliminando de esta forma el dióxido de carbono de la corriente gaseosa; en el que se usa el calor obtenido a partir de residuos en la planta de generación eléctrica eléctrica para elevar la temperatura a la cual tiene lugar la electrolisis hasta una temperatura a la cual la energía necesaria para la electrolisis es igual a la energía máxima teórica retornable a partir del gas de hidrógeno producido por la electrolisis.

Los términos "comprender" (y cualquier forma de comprender tal como "comprende" y "que comprende"), "tener" (y cualquier forma de tener tal como "tiene" y "que tiene"), "contener" (y cualquier forma de contener tal como "contiene" y "que contiene") e "incluir" (y cualquier forma de contener incluir tal como "incluye" y "que incluye") son verbos de engarce de terminación abierta. Como resultado de ello, un procedimiento o aparato que "comprende", "tiene", "contiene" o "incluye" una o más etapas o elementos posee esas una o más etapas o elementos, pero no se encuentra limitado a la posesión únicamente de esas una o más etapas o elementos. De igual forma, un elemento de un dispositivo o procedimiento que "comprende", "tiene", "contiene" o "incluye" una o más características posee esas una o más características, pero no se encuentra limitado a la posesión únicamente de esas una o más características. El término "que usa" debería interpretarse de la misma manera. De esta manera, y a modo de ejemplo, una etapa de un procedimiento que incluye "usar" determinada información significa que se usa al menos la información citada, pero no excluye la posibilidad de que también se pueda usar otra información no citada. Además,

una estructura que se encuentra configurada de determinada forma debe estar configurada de al menos ese modo, pero también puede estar configurada de un modo o modos que no se encuentran especificados.

Los términos "un" y "uno" se definen como uno o más que uno, a menos que la presente divulgación requiera lo contrario de forma explícita. El término "otro" se define como al menos un segundo o más. Los términos "sustancialmente" y "aproximadamente" se definen como al menos próximo a (e incluye) un valor dado o estado (preferentemente dentro de 10 % de, más preferentemente dentro de 1 % de, y del modo más preferido dentro de 0,1 % de).

Según se usa en el presente documento los términos y expresiones "carbonatos" o "productos de carbonato" generalmente se definen como componentes minerales que contienen el grupo carbonato, CO_3 . De este modo, los términos y expresiones engloban por un lado mezclas de carbonato/bicarbonato y por otro especies que contienen únicamente el ion de carbonato. De manera general, los términos y expresiones "bicarbonatos" y "productos de bicarbonato" se definen como componentes minerales que contienen el grupo bicarbonato, HCO_3 . De este modo, los términos y expresiones engloban tanto mezclas de carbonato/bicarbonato como especies que contienen únicamente el ion de bicarbonato.

En la formación de los bicarbonatos y de los carbonatos que usan algunas de las realizaciones de la presente invención, la expresión "proporción de iones" se refiere a la proporción de iones de sodio en el producto dividida por el número de carbonos presente en el producto. Además, se puede decir que la corriente de producto formada de bicarbonato puro (NaHCO_3) tiene una "proporción de iones" de 1,0 (Na/C), mientras que se puede decir que la corriente de producto formada de carbonato puro (Na_2CO_3) tiene una "proporción de iones" de 2,0 (Na/C). Por extensión, se puede decir que un número infinito de mezclas continuas de carbonato y bicarbonato presentan proporciones de iones que varían entre 1,0 y 2,0.

En algunas realizaciones preferidas, se añade ácido clorhídrico a la alimentación de salmuera de cloruro de sodio de la célula de electrolisis de cloro-álcali, provocando que tenga lugar la siguiente reacción:



En la presente ecuación, el término "a" se define como el "factor de protonación" y representa la proporción de protones (iones H^+) con respecto a iones de sodio (iones Na^+)

Según se usa en el presente documento, el término "secuestro" se usa para hacer referencia de manera general a técnicas o prácticas cuyo efecto parcial o total es eliminar CO_2 de las fuentes de emisión estacionarias y almacenar ese CO_2 de alguna forma con el fin de evitar su retorno a la atmósfera. El uso de este término no excluye la consideración de ninguna forma de las realizaciones descritas de las técnicas de "secuestro".

Según se usa en el presente documento, la expresión "eficacia ecológica" se usa de forma simultánea con la expresión "eficacia termodinámica" y se define como la cantidad de CO_2 secuestrado por determinadas realizaciones de la presente invención por energía consumida (representada por medio de la ecuación, " $\delta\text{CO}_2/\delta E$ "). El secuestro de CO_2 es denominado en términos de porcentaje total de CO_2 total de la planta; de manera similar, el consumo eléctrica es denominado en términos de consumo energético total de la planta.

Según se usa en el presente documento, las expresiones "electrolisis de bajo voltaje" y "LVE" se usan para hacer referencia a la electrolisis a voltajes por debajo de 5 voltios.

Las descripciones bien conocidas de las técnicas de procesamiento, componentes y equipamiento se omiten de forma que no confundan de manera innecesaria los presentes procedimientos con detalles innecesarios. Las descripciones de los presentes procedimientos y dispositivos, incluyendo los de los apéndices, son ejemplares.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un diagrama de flujo de procedimiento que muestra determinadas realizaciones de la presente invención.

La Figura 2A muestra un aparato para observar la características principales de una realización de una parte de descarbonatación.

La Figura 2B muestra células experimentales de absorción/conversión.

La Figura 2C muestra resultados experimentales de absorción/conversión.

La Figura 2D es un diagrama que muestra la distancia de contacto gas/líquido (m, profundidad de fluido) necesaria para eliminar 90 % de CO_2 .

La Figura 2E es un diagrama que muestra la proporción de iones de producto frente al porcentaje de CO_2 absorbido en un reactor de ensayo.

La Figura 3 es un diagrama que muestra el comportamiento térmico aproximado por parte del fluido dentro de la cámara de reacción a medida que la reacción avanza durante el tiempo indicado.

La Figura 4 es un diagrama que muestra un estudio de inundación de una columna 5'.

La Figura 5 es un diagrama que muestra las características típicas de voltage/corriente que operan tuberías para varios pH de analito y condiciones de temperatura.

La **Figura 6** es un diagrama de bloques de un sistema que incluye un reactor en el que no se recupera hidrógeno.

La **Figura 7** es un diagrama de bloques de un sistema que incluye un reactor en el que se recupera hidrógeno a través del retorno CC combustible-célula.

La **Figura 8** es un diagrama que muestra el porcentaje de absorción de CO₂ en una columna de burbujeo frente a la profundidad de fluido frente a la velocidad de la interfase de gas a velocidades de interfase bajas.

La **Figura 9A** es un diagrama que muestra la absorción de CO₂ máxima teórica y los resultados experimentales.

La **Figura 9B** muestra suposiciones y cálculos para el modelo de fluido-gas de una planta.

La **Figura 9C** muestra la carga del procedimiento de descarbonatación y el requisito de intermedio cáustico de la planta.

La **Figura 9D** muestra la carga de la sección de electrolisis y los requisitos de la planta.

La **Figura 9E** muestra los cálculos de calor obtenido a partir de residuos en la planta.

La **Figura 9F** muestra el balance eléctrica y los cálculos de eficacia ecológica de la planta.

La **Figura 10** muestra la eficacia ecológica de varias plantas de generación eléctrica sometidas a modelo.

La **Figura 11** es un diagrama que muestra el porcentaje eléctrica ahorrado por área en m² de un diseño LVE normalizado.

Descripción de las realizaciones ilustrativas

La presente invención se refiere a procedimientos de secuestro en los cuales se elimina dióxido de carbono de corrientes de desecho y se convierte en productos de carbonato y/o bicarbonato. En particular, se refiere al procedimiento que se especifica en las reivindicaciones adjuntas.

Varias de las realizaciones anteriormente mencionadas proporcionan ventajas con respecto a las actuales tecnologías para la absorción de dióxido de carbono de corrientes de desecho. Algunas ventajas potenciales que se pueden llevar a cabo incluyen las siguientes.

A diferencia de los procedimientos que eliminan físicamente el carbono hasta un punto remoto, la co-generación a escala industrial de carbonatos y/o bicarbonatos de sodio a partir de cloruro de sodio y dióxido de carbono por medio de síntesis convierte directamente el gas de dióxido de carbono no deseado en sustancias químicas en el punto de generación eléctrica eléctrica, eliminando potencialmente los costes de transporte hasta el punto de secuestro.

A diferencia de otros esfuerzos en la descarbonatación de corrientes de fluido-gas que no son susceptibles de retro-adaptación, las realizaciones descritas en el presente documento se pueden retro-adaptar a las plantas de generación eléctrica eléctrica existentes, reduciendo en gran medida los costes de inversión necesarios para implementar el procesado de descarbonatación. De manera adicional, el procedimiento de descarbonatación resulta escalable y se puede llevar a la práctica por medio de implementación de escala intermedia a completa mediante la adición de unidades de reactor incrementales.

A diferencia de otros procedimientos en la técnica, el procedimiento de descarbonatación de determinadas realizaciones secuestra dióxido de carbono para dar lugar a sustancias químicas útiles y genera de manera co-incidental sub-productos tales como gas de cloro, carbonato de sodio y gas de hidrógeno. Debido a que los sub-productos del procedimiento de descarbonatación son económicamente útiles, esos valores compensan el coste de secuestro, y en sistemas con el diseño apropiado, hacen que el procedimiento de secuestro sea por sí mismo rentable.

Debido al procedimiento co-incidental de lavado agresivo de los gases de combustión, tiene lugar durante el procedimiento el lavado agresivo de otros contaminantes ácidos no deseados tales como SO_x, NO_x, HgO_x y otros. De manera adicional, el procedimiento de lavado puede conducir al atrapamiento y/o a la integración de otros componentes de la corriente de gas y/o contaminantes en el carbonato de sodio (por ejemplo, ceniza de carbón, etc.), siendo eliminados de este modo de la corriente de gases.

Realizaciones particulares descritas en el presente documento comprenden un procedimiento para eliminar dióxido de carbono de una corriente de gases que comprende: obtener un hidróxido en una mezcla gaseosa; mezclar el hidróxido con la corriente de gases para generar productos de carbonato (definidos como productos que contienen el grupo carbonato, CO₃), productos de bicarbonato (definidos como productos que contienen el grupo bicarbonato, HCO₃) o una mezcla de productos de carbonato y bicarbonato; y separar dichos productos de carbonato y/o bicarbonato de la mezcla, eliminando de este modo el dióxido de carbono de la corriente de gases. El hidróxido puede estar en cualquier forma de hidróxido, incluyendo hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de calcio, hidróxido de magnesio e hidróxido de aluminio. Los expertos en la técnica comprenderán que es posible obtener una química y una descarbonatación similares con cualquier número de hidróxidos o mezcla de hidróxidos. En algunas realizaciones preferidas, el hidróxido es hidróxido de sodio.

En determinadas realizaciones, el procedimiento además comprende el control del procedimiento para generar únicamente de forma sustancial productos de carbonato o únicamente de manera sustancial productos de

bicarbonato. En otras realizaciones, el procedimiento además comprende el control del procedimiento para generar una mezcla de productos de carbonato y bicarbonato, pudiendo la mezcla comprender aproximadamente X % de carbonato y aproximadamente Y % de bicarbonato, siendo las combinaciones X-Y cualquiera de las siguientes: 1-99, 2-98, 3-97, 4-96, 5-95, 6-94, 7-93, 8-92, 9-91, 10-90, 15-85, 20-80, 25-75, 30-70, 35-65, 40-60, 45-55, 50-50, 55-45, 60-40, 65-35, 70-30, 75-25, 80-20, 85-15, 90-10, 91-9, 92-8, 93-7, 94-6, 95-5, 96-4, 97-3, 98-2 ó 99-1.

En determinadas realizaciones, la mezcla tiene lugar en dos cámaras separadas, usándose una cámara para generar productos de carbonato y la otra para generar productos de bicarbonato. En otras realizaciones, la mezcla tiene lugar en una columna de burbujeo o serie de columnas de burbujeo. En otras realizaciones, la separación de los productos de carbonato y/o bicarbonato de la mezcla implica un procedimiento de separación de precipitación en caliente. En algunas realizaciones, el calor para el procedimiento de separación procede del intercambio de calor con los fluidos-gases entrantes. El carbonato separado puede encontrarse en forma de suspensión acuosa o como solución de hidróxido, carbonato y agua a varias concentraciones en el momento de la separación, y si es así, se puede secar posteriormente por medio de cualesquiera procedimientos. En algunas realizaciones, no es necesario secar el carbonato. Por ejemplo, se puede usar una suspensión de carbonato de sodio en el tratamiento de agua dura. Por supuesto, los expertos conocen una amplia variedad de usos en los cuales se puede aplicar el carbonato producido por medio de los procedimientos de la invención y por medio de otros procedimientos descritos en el presente documento, por ejemplo, se pueden someter a formación de suspensión mezclas en suspensión de bicarbonato de sodio y carbonato de sodio en vehículos-tanque para ser usadas en varias formas de la fabricación de detergentes, en la fabricación de vidrio en forma de flujo, etc., así como también en los usos de tratamiento de agua anteriormente mencionados.

En determinadas realizaciones, el procedimiento comprende transportar los productos de carbonato hasta el punto de secuestro lejano, combinar los productos de carbonato con un ácido en una reacción de neutralización con el fin de generar dióxido de carbono puro; y inyectar el dióxido de carbono en un banco de carbono. En otras realizaciones, se neutralizan y/o retienen/capturan otros componentes de la corriente de gases en el procedimiento de formación de carbonato, incluyendo SO_x , NO_x y materiales que contiene mercurio.

En algunas realizaciones la obtención del hidróxido comprende: obtener una sal; mezclar la sal con agua, vapor o ambos para producir una solución; y someter la solución a electrolisis para generar un hidróxido. En otras realizaciones, la obtención del hidróxido comprende: obtener una sal; mezclar la sal con ácido sulfúrico y calentar para producir una solución de sulfato; evaporar el ácido clorhídrico con calor adicional dejando el sulfato del grupo-I; y posteriormente someter esa solución de sulfato a electrolisis para producir el hidróxido. En determinadas realizaciones, la solución se somete a electrolisis usando un voltaje mayor o igual que aproximadamente 5 voltios, mientras que en otras realizaciones la solución se somete a electrolisis usando un voltaje menor que aproximadamente 5 voltios. En algunas realizaciones, la solución se somete a electrolisis usando un voltaje entre 1 voltio y 5 voltios, incluyendo aproximadamente 1,5 voltios, aproximadamente 2,0 voltios, aproximadamente 2,5 voltios, aproximadamente 3,0 voltios, aproximadamente 3,5 voltios, aproximadamente 4,0 voltios o aproximadamente 4,5 voltios, o en cualquier intervalo entre cualquiera de estos puntos.

En determinadas realizaciones, se añade ácido a la solución antes de someterla a electrolisis. El ácido puede ser cualquier forma de ácido que pueda proporcionar protonación a la solución, incluyendo pero sin limitarse ácido clorhídrico. Los expertos comprenderán que es posible obtener una química y una electrolisis similares con cualquier número de ácidos o mezclas de ácidos. En algunas realizaciones preferidas, el ácido es ácido clorhídrico. En otras realizaciones, la cantidad de ácido añadida a la solución está basada en la determinación de la tasa óptima de protonación que logra la energía más baja para producir reaccionantes y la energía más elevada a recuperar a partir de los productos.

En otras realizaciones, la etapa de electrolisis tiene lugar en una célula electroquímica que tiene un lado de catolito y un lado de anolito y los productos de carbonato y/o bicarbonato se reciclan el lado de catolito de la célula electroquímica. En otras realizaciones, la energía requerida por el procedimiento se complementa con el calor obtenido a partir de residuos recuperado a partir de la corriente de fluido-gas.

Otras realizaciones comprenden un procedimiento para eliminar dióxido de carbono de una corriente de gases que comprende: obtener hidróxido de sodio en una mezcla acuosa; mezclar el hidróxido de sodio con la corriente de gases para producir carbonato de sodio, bicarbonato de sodio o una mezcla de carbonato de sodio y bicarbonato de sodio; y separar dicho carbonato de sodio y/o bicarbonato de sodio de la mezcla, eliminando de este modo el dióxido de carbono de la corriente de gases.

En algunas, el procedimiento además comprende el control del procedimiento para generar únicamente de forma sustancial productos de carbonato o únicamente de manera sustancial productos de bicarbonato. En otras realizaciones, el procedimiento además comprende el control del procedimiento para generar una mezcla de productos de carbonato y bicarbonato, pudiendo la mezcla comprender aproximadamente X % de carbonato de sodio y aproximadamente Y % de bicarbonato de sodio, siendo las combinaciones X-Y cualquiera de las siguientes: 1-99, 2-98, 3-97, 4-96, 5-95, 6-94, 7-93, 8-92, 9-91, 10-90, 15-85, 20-80, 25-75, 30-70, 35-65, 40-60, 45-55, 50-50, 55-45, 60-40, 65-35, 70-30, 75-25, 80-20, 85-15, 90-10, 91-9, 92-8, 93-7, 94-6, 95-5, 96-4, 97-3, 98-2 ó 99-1.

En determinadas realizaciones, la mezcla tiene lugar en cámaras separadas, usándose una cámara para generar productos de carbonato y la otra para generar productos de bicarbonato. En otras realizaciones, la mezcla tiene lugar en un columna de burbujeo o serie de columnas de burbujeo. En otras realizaciones, la separación de los productos de carbonato y/o bicarbonato de la mezcla implica un procedimiento de separación de precipitación en caliente. En algunas realizaciones, el calor para el procedimiento de separación procede del intercambio de calor con los fluidos-gases entrantes.

En determinadas realizaciones, el procedimiento además comprende: transportar el carbonato de sodio hasta el punto de secuestro lejano; combinar los productos de carbonato con un ácido en una reacción de neutralización para generar dióxido de carbono puro; e inyectar el dióxido de carbono en el interior de un banco de carbono.

En algunas realizaciones, la obtención del hidróxido de sodio comprende: obtener cloruro de sodio; mezclar el cloruro de sodio con agua, vapor o ambos para producir salmuera; y someter la salmuera a electrolisis para generar hidróxido de sodio y gas de cloro. En otras realizaciones, la obtención del hidróxido comprende: obtener una sal; mezclar la sal con ácido sulfúrico y calor para producir una solución de sulfato y ácido clorhídrico en forma de gas que da lugar a la solución de sulfato del grupo-II; y someter la solución de sulfato a electrolisis para producir un hidróxido. En determinadas realizaciones, se somete la salmuera a electrolisis usando un voltaje mayor o igual que 5 voltios, mientras que en otras se somete a electrolisis usando un voltaje menor que aproximadamente 5 voltios. En algunas realizaciones, la solución se somete a electrolisis usando un voltaje entre 1 voltio y 5 voltios, incluyendo aproximadamente 1,5 voltios, aproximadamente 2,0 voltios, aproximadamente 2,5 voltios, aproximadamente 3,0 voltios, aproximadamente 3,5 voltios, aproximadamente 4,0 voltios o aproximadamente 4,5 voltios, o en cualquier intervalo entre cualquiera de estos puntos.

En determinadas realizaciones, la etapa de electrolisis tiene lugar en una célula electroquímica que tiene un lado de catolito y un lado de anolito y el carbonato y/o bicarbonato se reciclan el lado de catolito de la célula electroquímica. En otras realizaciones, la energía requerida por el procedimiento se complementa con el calor obtenido a partir de residuos recuperado a partir de la corriente de fluido-gas. En otras realizaciones, el procedimiento además comprende recoger el gas de cloro, mientras que en otras se produce gas de hidrógeno. En algunas realizaciones, el gas de hidrógeno y el gas de cloro se someten a combustión para formar ácido clorhídrico, que se añade a la salmuera antes de ser sometido a electrolisis. En otras realizaciones, el gas de hidrógeno se somete a combustión con atmósfera de oxígeno o con oxígeno procedente de las sustancias químicas de reserva para producir agua, al tiempo que en otras los procedimientos comprenden usar el gas de hidrógeno para producir energía. En algunas realizaciones, la separación de carbonato y/o bicarbonato de la mezcla implica un procedimiento de separación por precipitación en caliente en el que el calor para la procedimiento de separación procede de la energía producida por el gas de hidrógeno, mientras que en otras el calor es suministrado a partir de la energía de la corriente de gases de desecho. En otras, el gas de hidrógeno se somete a co-combustión con carbón para mejorar las emisiones de carbón sometido a combustión o se usa en un procedimiento de combustión para la recuperación combustible-célula de electricidad CC.

En algunas realizaciones, la corriente de gases de desecho es una corriente de gases de escape de una planta, mientras que en otras la planta es una planta de generación eléctrica eléctrica que emplea una fuente de combustible basada en carbono. En determinadas realizaciones, la corriente gases de escape comprende CO₂ y H₂O.

Las realizaciones particulares descritas en el presente documento también comprende un aparato que comprende: una cámara de electrolisis que comprende al menos un cátodo y al menos un ánodo, estando la cámara adaptada para producir hidróxido durante su uso; un equipamiento de mezcla conectado de forma operativa a la cámara de electrolisis y a un conducto adaptado para que contenga una corriente de gases durante su uso, estando adaptado el equipamiento de mezcla para mezclar el hidróxido de la cámara de electrolisis con la corriente gaseosa durante el uso con el fin de crear una mezcla en la cual los compuestos de carbono, azufre y/o nitrógeno de la corriente gaseosa puedan reaccionar con el hidróxido; y una cámara de separación conectada de forma operativa con el equipamiento de mezcla y adaptada para separar la mezcla en una fase de gas por separado y/o una fase de líquido-gas.

En algunas realizaciones, la cámara de electrolisis comprende una célula de membrana, un diafragma y/o mercurio. En determinadas realizaciones, el equipamiento de mezcla es un reactor discontinuo o una serie de reactores discontinuos, mientras que en otras la cámara de mezcla es un dispositivo de absorción/reacción de gas/líquido o una serie de dispositivos de absorción/reacción de gas/líquido. En otras realizaciones, la cámara de mezcla es una torre de cristalización o una serie de torres de cristalización, mientras que en otras es una columna de burbujeo o una serie de columnas de burbujeo.

En determinadas realizaciones, el aparato además comprende una cámara de secado conectada de forma operativa a la cámara de separación y adaptada para eliminar líquido de la fase de sólido y/o de líquido durante el uso, mientras que en otras, la cámara de secado se encuentra adaptada para calentar la fase de sólido y/o de líquido durante el uso. En otras realizaciones, el aparato además se encuentra definido como conectado de forma operativa a una planta de generación eléctrica eléctrica.

En algunas realizaciones, la cámara de electrolisis se encuentra adaptada para producir gas de cloro e hidróxido de carbono a partir de cloruro de sodio y agua durante el uso. En otras realizaciones, el equipamiento de mezcla se encuentra adaptado para mezclar hidróxido de la cámara de electrolisis con el dióxido de carbono de la corriente de gases durante el uso con el fin de producir productos de carbonato y/o bicarbonato.

- 5 En otras realizaciones, se describe un procedimiento para determinar el voltaje óptimo de operación y la corriente de una célula electroquímica para la operación a bajo voltaje con respecto al área mayor, para una característica V/I dada en una protonación concreta. En otras realizaciones, se comprende un procedimiento para determinar el límite inferior termodinámico del voltaje de operación para una célula electrolítica dada empleada en el procedimiento. En determinadas realizaciones, de manera general, se proporciona un procedimiento para definir la eficacia ecológica ($\delta\text{CO}_2/\delta\text{E}$) para dispositivos que funcionan para eliminar CO_2 de las corrientes de gases, mientras que otras realizaciones incluyen un procedimiento para definir la eficacia ecológica ($\delta\text{CO}_2/\delta\text{E}$) de manera específica para dispositivos que emplea la presente invención en cualquiera de sus realizaciones. Otras realizaciones incluyen un procedimiento para producir gas de hidrógeno extremadamente puro en el punto de indiferencia de bajo precio, igualando el coste del contenido energético recuperable.

15 I. Revisión de las ventajas

- Igual que cualquier otro procedimiento o aparato que opera para lograr el objetivo, muchas realizaciones de la presente invención o descritas en el presente documento consumen cierta energía para lograr la absorción de CO_2 y de otras sustancias químicas de las corrientes de fluido-gas y para lograr los otros objetivos de las realizaciones de la presente invención o descritos en el presente documento. No obstante, una ventaja de determinadas realizaciones es que proporcionan eficacias ecológicas que son superiores a las de la técnica anterior, como se explica con detalle en los Ejemplos 5 y 6. Como resulta evidente a partir de los datos de los Ejemplos 5 y 6, la mayor recuperación de calor obtenido a partir de residuos o la mayor energía generada por gases que no provocan efecto invernadero para el suministro eléctrica del procedimiento, el uso de voltajes de electrolisis aún más bajos y la mejora del retorno eléctrico a partir de la recuperación de hidrógeno-energía puede mejorar más la eficacia ecológica del procedimiento, hasta y sobrepasando el punto en el cual el proceso se encuentra completamente abastecido energéticamente por la recuperación de calor obtenido a partir de residuos (y la recuperación eléctrica a partir de hidrógeno) y absorbe virtualmente 100 % de CO_2 emitido por la planta de generación eléctrica eléctrica.

- De manera adicional, una ventaja de emplear la química extrema de determinadas realizaciones de la presente invención o descritas en el presente documento de forma que absorban el CO_2 de ácido débil es que el procedimiento absorbe de forma virtualmente completa los ácidos fuertes, SO_x y NO_x , y, en menor medida, el mercurio. Los ensayos que usan SO_x/Ar y NO_x/Ar en dispositivos de descarbonatción de una única etapa con carga han demostrado la eliminación de 99 % + de estos componentes del fluido-gas (por "99 % +" se entiende que la presencia de cualquier contaminante en el caso de procesamiento de fluido-gas de 14 l/min no fue detectable en la técnica de cromatografía de gases de la corriente de aire producto, es decir, fueron eliminados de manera eficaz). En determinadas realizaciones, el lavado accidental de NO_x , SO_x y compuestos de mercurio puede asumir una gran importancia económica, es decir, carbones que contienen grandes cantidades de estos compuestos se pueden someter a combustión en la planta de generación eléctrica eléctrica con, en algunas realizaciones, menos contaminación resultante que los carbones de calidad mayor procesados sin la ventaja del proceso de absorción de CO_2 de determinadas realizaciones de la presente invención o descritas en el presente documento.

- Además, para gradaciones extremas se puede llevar la capacidad de escalado de determinadas de realizaciones, es decir, debido, a que en determinadas realizaciones, el proceso se encuentra controlada de forma eléctrica, el gasto eléctrica eléctrica se puede escalar con respecto a la molécula individual de absorbente producido en cualquier momento. De igual forma, la capacidad para determinar de forma precisa la cantidad de CO_2 absorbida es práctica y directa: pesar los productos de carbonato/bicarbonato formados, medir su proporción en iones por medio de ensayo, llevar a cabo el cálculo para determinar los moles de CO_2 absorbidos y se confirma y se mide fácilmente el CO_2 absorbido (un factor que puede beneficiar determinados regímenes de incentivo para la eliminación de CO_2 y otras sustancias químicas del fluido-gas).

- Otro beneficio adicional de determinadas realizaciones que las distingue de otros procedimientos de eliminación de CO_2 es que en algunas condiciones de mercado, merecen la pena los productos considerablemente más que los reaccionantes requeridos o los costes energéticos netos o de depreciación de la planta. En otras palabras, determinadas realizaciones son procedimientos industriales para generar productos de clor-hidro-carbonato como beneficio, al tiempo que se consigue una eliminación considerable de CO_2 y de los contaminantes accidentales de interés. Todos los demás procedimientos de captura de CO_2 presentan simplemente costes de operación adicionales.

55 II. Diagrama de flujo de procedimiento

La Figura 1 muestra un diagrama de flujo del procedimiento que ilustra realizaciones ejemplares generales de los aparatos y procedimientos de la presente divulgación. Como se muestra en la Figura 1, el fluido-gas (FG) penetra en el procedimiento en 901, potencialmente después del intercambio de calor obtenido a partir de residuos inicial con el sistema de generación de CC/calor obtenido a partir de residuos. En primer lugar FG, que penetra en este

ejemplo en forma de mezcla de gases a 300 °C, es suministrado por la tubería **902** al Intercambiador **903** de Calor FG/Bicarbonato, en el cual se reduce la temperatura de FGen este ejemplo hasta 120-140 °C. De manera similar, FG continua a través del Intercambiador **904** de Calor Anolito/FG y del Intercambiador **905** de Calor de Catolito, rebajando su temperatura hasta 95 °C, y posteriormente a través del Intercambiador **929** de Calor de Agua/FG, rebajando su temperatura más hasta 30 °C. El FG que sale del Intercambiador **929** de Calor de Agua/FG se introduce posteriormente en una configuración de válvulas, el Control **931** de Mezcla de Temperatura de Fluido-Gas, en la cual FG a 30 °C se mezcla con fluido gas a 120-140 °C, suministrado también al Control **931** de Mezcla de Temperatura por medio de la Tubería **906** de Procesado de Fluido-Gas Caliente. Posteriormente las mezclas de FG a 30-140 °C se pueden introducir de manera diferencial en la parte inferior de la Columna **907** de Carbonatación/Absorción, que puede ser una columna de burbujeo rellena o no rellena, en la cual se inyecta o se aspira el gas, con el efecto de que el gas forma burbujas que ascienden a través del fluido, recogiendo en la ventilación Superior **908**. En la presente realización, a continuación se inyecta el fluido parcial o totalmente descarbonatado y se hace pasar a través de la Columna **909** de Bicarbonatación/Conversión, burbujea a través del fluido de esa columna, es aspirado por medio de un soplador y posteriormente es expulsado hasta la Ventilación **910**.

El fluido usado en el Intercambiador **903** de Calor de FG/Bicarbonato es bicarbonato de sodio/carbonato y varios sulfatos, nitratos, mercurio y partículas y aerosoles absorbidos del fluido-gas en las Columnas de Conversión/Absorción (**907** y **909**). Por medio de su contacto con el FG entrante a 300 °C, este fluido de líquido se calienta hasta temperaturas suficientes para desarrollar la presión de vapor de agua suficiente, produciendo el vapor cuando el fluido es inyectado en el Tanque **911**, que posteriormente se condensa en el Condensador **912**, siendo el agua destilada resultante reciclada al Tanque **913** de Recuperación de H₂O, que posteriormente se usa, tras cualquiera acondicionamiento necesario, para formar salmuera en el Mezclador de Salmuera **914**. El fluido usado en el Intercambiador **904** de Calor de Anolito/FG es salmuera preparada a partir de la adición de sales del grupo-1 o del grupo-2 (en este ejemplo NaCl) sobre agua, bien suministrada a partir del Suministro **915** Principal de Agua o parcial o totalmente suministrada desde el Tanque **913** de Recuperación de H₂O. Esta salmuera se protona (acidifica) mediante la adición de HCl en forma de gas de HCl absorbido por el agua, o a partir de HCl químico de reserva, todo ello controlado por medio del Controlador **916** de Bucle Cerrado de pH. Este fluido circula a través de la Sección de Anolito **917** de la Célula de Electrolisis **933**. De manera similar, el fluido usado en el Intercambiador **905** de Calor de Catolito/FG es NaOH (ac) que se hace circular a través de la Sección de Catolito **918** de la Célula de Electrolisis **933**. Cuando el pH del catolito excede un valor de pH mínimo (como variable sustitutiva de la concentración) en el Punto de Control **919**, se suministra NaOH concentrado al Tanque **920** de Almacenamiento de Hidróxido.

El fluido usado en el Intercambiador **929** de Calor de Agua/FG procede de una gran reserva de agua a temperatura suficientemente fría para conseguir el intercambio de calor. En algunas realizaciones, se puede usar este sistema de intercambio de calor para el tratamiento de "pre-calentamiento" de las soluciones de bicarbonato/carbonato antes del intercambio de calor adicional en el Intercambiador **905** de Calor de Fluido-Gas/Bicarbonato. De igual forma, en algunas realizaciones, el tanque para el Suministro **915** Principal de Agua, el Tanque **937** de Almacenamiento de H₂O HX y el Tanque **913** de Recuperación de H₂O pueden estar parcial o totalmente consolidados.

La salmuera protonada que circula a través de la Sección de Anolito **917** de la Célula de Electrolisis **933** se hace actuar por medio del procedimiento de electrolisis, formando gas de cloro que se recoge y se mueve a través de la Tubería **921** de Gas de Cloro hasta, en este ejemplo, el Reactor **924** de Hipoclorito de Sodio. Los iones de sodio y los iones de hidrógeno (protones) son transportados a través de la membrana de la Célula de Electrolisis **933** hacia el interior de la Sección de Catolito **918**. En este instante, los iones de sodio desplazan a los iones de hidrógeno en el agua, permitiendo la formación de gas de hidrógeno, que es extraído fuera de la Tubería **922** de Gas de Hidrógeno Puro Entrante hasta la Célula **923** de Combustible de H₂/O₂, donde se combina con el O₂ atmosférico para producir electricidad CC, que se recicla hasta la Célula de Electrolisis **823** en este ejemplo, y agua pura, que se recicla a través del Bucle **935** de Recuperación de Agua Pura hasta el Tanque **913** de Recuperación de H₂O. El gas de cloro suministrado al Reactor **924** de Hipoclorito de Sodio se pone en contacto (se burbujea) a través del hidróxido de sodio suministrado al Tanque **920** de Almacenamiento de Hidróxido. Tiene lugar la formación de hipoclorito de sodio y se introduce en un tanque para su comercialización o para su utilización posterior como sustancia química de materia prima de reserva. Parte del cloro y del gas de HCl producidos (usando la cantidad super-estequiométrica, se produce un reciclaje continuo de HCl exceptuando las pérdidas de aportación) se someten a combustión en el presente instante en la célula **925** de combustible de HCl, que posteriormente se reciclan a través de la Tubería **926** de Reflujo de Gas de Ácido de HCl hasta el Mezclador de Salmuera **914**.

El hidróxido producido y almacenado, o preparado a partir de las sustancias químicas de reserva e introducido en el Tanque **920** de Almacenamiento de Hidróxido, es el fluido absorbente introducido en la Columna **907** de Carbonatación/Absorción. Posteriormente, se hace pasar a través de la columna **909** de Bicarbonatación/Conversión y a continuación es suministrado (en forma de mezcla de bicarbonato/carbonato en agua) al Intercambiador **903** de Calor de FG/Bicarbonato. Tras la retirada del agua a través de evaporación, se suministra la suspensión producto de carbonato/bicarbonato concentrada al Tanque **927** de Bicarbonato de Producto, donde puede ser extraída para el procesado posterior o refinado, o puede ser enviada a eliminación a al mercado.

Cada uno de los componentes generalizados de los aparatos y procedimientos de la presente divulgación, tal y como se han descrito anteriormente y se muestran en la Figura 1, se describen con más detalla a continuación.

III. Descarbonatación acuosa (absorción) de CO₂ procedente de Corrientes de Gases y su Conversión en Carbonato y Bicarbonato

Como se ha comentado anteriormente, en determinadas realizaciones, los aparatos y procedimientos de la presente divulgación emplean un procedimiento de descarbonatación acuosa en el que el CO₂ es absorbido en una mezcla cáustica acuosa donde posteriormente reacciona con el hidróxido para formar productos de carbonato y bicarbonato. En muchas de las realizaciones descritas en el presente documento, a diferencia de los esquemas de captura/secuestro, se usa hidróxido de sodio como fluido absorbente principal. Se sabe que hidróxido de sodio, en varias concentraciones, es un absorbente bueno para CO₂. Cuando se pone en contacto dióxido de carbono con hidróxido de sodio acuoso, se pueden formar una gama de productos que va desde bicarbonato de sodio puro (NaHCO₃) hasta carbonato de sodio puro (Na₂CO₃), y se pueden producir condiciones diferentes que desplazan el equilibrio en cualquier dirección, incluso hasta la terminación (o hasta sus proximidades) y en concentración suficiente (por medio de cualquier química de proceso o eliminación de agua por varios medios) la precipitación de bicarbonato, carbonato o un precipitado mixto que contiene ambos productos.

Cuando se pone en contacto dióxido de carbono con el hidróxido de sodio acuoso, el fluido del interior de la cámara de reacción se aproxima al comportamiento que se muestra en la Figura 3 ya que la reacción avanza durante el tiempo indicado. Las dos fases de excursión de temperatura corresponden e identifican dos regímenes de reacción distintos:

(1) una fase de absorción inicial en la que se absorbe fácilmente CO₂. La capacidad de absorción del fluido disminuye a medida que disminuye la concentración de OH, y la absorción concluye y en algunos casos se invierte cuando la concentración de iones de OH se consume. La reacción es exotérmica durante esta parte y forma carbonato de manera casi exclusiva.

(2) Una segunda fase de conversión en la cual el CO₂ no se absorbe fácilmente. El paso del fluido-gas a través de la mezcla no provoca la absorción neta de CO₂ por parte del fluido, pero el fluido se enfría considerablemente por la pérdida de calor de la vaporización debida a cualquier evaporación de agua, por cualquier pérdida de CO₂ hasta el estado de vapor o por cualesquiera reacciones endotérmicas que puedan tener lugar. Durante esta fase, el carbonato de sodio ya formado en solución es convertido en bicarbonato de sodio, por medio de la siguiente estequiometría neta:



Esta secuencia de primero carbonatación y posteriormente en segundo lugar bicarbonatación es demostrable de forma reproducible mediante la operación de forma repetida del aparato de la **Figura 2A** (como se explica con detalle en el Ejemplo 3) hasta y más allá de los límites de absorción del fluido con las diferentes concentraciones de absorbente.

Las dos fases se distinguen por medio de las características que se muestran en la Tabla 1 siguiente:

TABLA 1

Fase	Termodinámica	Producto	Absorción de CO ₂	Presencia de [OH]
Carbonatación	Exotérmica	Na ₂ CO ₃	Robusta	Plena
Bicarbonatación	Endotérmica	NaHCO ₃	Se reduce, 0 o negativa	De mínimos

Mientras que las realizaciones de la presente invención o descritas en el presente documento podrías usar la misma cámara para conseguir estos dos procedimientos in situ, las diferentes naturalezas de las reacciones sugieren que la separación de las reacciones en dos cámaras y la optimización de las mismas de forma separada es el mecanismo apropiado para las realizaciones preferidas. Independientemente de la "configuración interna" de los dispositivos de transferencia (es decir, el grado de discontinuidad-vs-continuidad, pocos número de cámaras, recipientes, etapas, etc.) los dos procesos fundamentales tienen lugar en esta secuencia con molaridades suficientes para proporcionar una buena absorción.

Por tanto, debido a que se puede establecer un control de procedimiento en las realizaciones de los presentes procedimientos y aparatos con el fin de producir bicarbonato de sodio puro o casi puro, algunas realizaciones de la presente divulgación capturan por tanto un carbono por cada sodio producido por medio de electrolisis, en lugar de 1/2 (una mejora en la eficacia ecológica suministrada nominal de 2X con respecto a la producción de carbonato). De este modo, la cantidad eléctrica de electrolisis y procesado que se consume para producir un mol de hidróxido presenta el doble de la energía de absorción "normal" cuando se usa para formar bicarbonato, en comparación con la eficacia de absorción/energía de la formación de carbonato.

En varias realizaciones de la presente invención o descritas en el presente documento, se pueden producir todas la formas de espectro de concentración de carbonato/bicarbonato. En las realizaciones preferidas, se pueden manipular las concentraciones, temperaturas, presiones, caudales, etc., de los fluidos para optimizar la proporción

de CO₂ "disponible" absorbido con el fin de optimizar la formación de bicarbonato.

Algunas realizaciones de la invención o descritas en el presente documento pueden controlar el pH del fluido de absorción (la concentración de iones OH) como forma de controlar la tasa de absorción de CO₂ y de otros gases. En algunas realizaciones preferidas, se puede usar una mayor concentración de sales/carbonatos con el fin de conducir la reacción hasta la formación de bicarbonato. Los precios de mercado de los productos así como los factores de rentabilidad pueden permitir la operación con el fin de generar un producto rico en carbonato durante un período de tiempo, posteriormente un producto rico en bicarbonato durante otro período de tiempo, etc., constituyendo el valor medio de Na/C de la planta una medida del uso eficaz de las especies iónicas creadas para la absorción/conversión.

Separando los dos procedimientos en dos cámaras distintas y provocando la transición entre las cámaras en el momento de la salida de OH, mantenimiento/caída de la temperatura y atenuación de la absorción, se modifica la forma en la cual se puede construir y optimizar el aparato de descarbonatación. El experto en la técnica comprenderá que se pueden diseñar por ingeniería versiones discontinuas, pseudo-continuas, continuas, etc. de este procedimiento de descarbonatación sencillo de dos etapas.

Además, con el fin de lograr la absorción con la mínima energía posible, muchas realizaciones de la invención o descritas en el presente documento pueden emplear reactores de columna de burbujeo (rellenas o no rellenas, con/sin flujo de fluido horizontal, con o sin flujo de fluido horizontal) que por medio de su naturaleza crean una gran área de contacto fluido/gas con el fin de contribuir al transporte de masa, a partir del cual el diseño total se beneficia por la libertad de utilizar etapas con una altura de etapa reducida (3 m o menos) que consiguen 90 % + de absorción con poca resistencia o presión de cabecera a superar durante el bombeo de los fluidos, y por tanto están diseñados con un amplio área horizontal con el fin de conseguir el escalado industrial (con amplias combinaciones superficiales o el equivalente en recipientes), con movimiento potencialmente horizontal para acomodar la operación continua. Algunas realizaciones pueden utilizar dispositivos de contacto de gas-líquido de muchas otras configuraciones, con tal de que esos dispositivos consigan el contacto necesario gas-líquido.

La Figura 4 muestra un estudio de inundación de una columna 5', en el cual la resistencia es de aproximadamente 0,07 kPa, más 10,48 kPa de cabecera para superar la profundidad de fluido de 5'. Se espera que estas pérdidas y otros costes de compresión consuman menos que 1 % de la base de la planta de generación eléctrica eléctrica, y como tal son considerados de mínimos y no calculados en los ejemplos. **La Figura 4** confirma que las resistencias extremadamente bajas de las trayectorias de fluido dan lugar a una compresión eléctrica extremadamente baja, con el efecto de que la eficacia ecológica del dispositivo no se ve perjudicada por el exceso eléctrica consumido en la compresión o en la manipulación del gas.

La eficacia ecológica de las realizaciones de los presentes procedimientos y aparatos queda mejorada haciendo el menor trabajo posible para absorber CO₂, y un factor que reduce esa eficacia es la cantidad de compresión, bombeo de fluido y aire que se requieren para conseguir ese procedimiento. A tal fin, se diseñan dos absorbedores de alta eficacia (capaces de eliminar 99 % de CO₂ de la corriente de fluido-gas entrante que es 60 % de CO₂ en N₂) para operar con "etapas cortas" con el fin de lograr tasas elevadas de absorción de CO₂.

Realizaciones preferidas de la presente invención o descritas en el presente documento usan una superficie de transferencia de líquido-gas de área amplia (columna de burbujeo, rellena o no, o su equivalente en recipientes con fluido estático o en movimiento) para conseguir una tasa de absorción elevada en una altura pequeña de absorbente de fluido, rebajando de este modo la resistencia necesaria para poner los fluidos en contacto, y por tanto este "diseño de etapas cortas" requiere que se empleen "combinaciones" amplias y cortas de sus equivalentes en las tuberías, zanjas, recipientes, etc., con el fin de absorber de manera eficaz grandes cantidades de CO₂.

De manera general, las reacciones de descarbonatación de la presente divulgación son consideradas por la gran industria y por toda la bibliografía de referencia como que se encuentran limitadas por la transferencia de masa. En la práctica, mediante la utilización de columnas rellenas o no rellenas con un amplio área de absorción de contacto gas-líquido en los procedimientos de burbujas que ascienden a través de fluidos, parece que la reacción presenta menos limitaciones de transferencia de masa, o dicho de manera diferente, mediante la utilización del presente procedimiento de diseño de columnas de burbujeo para el contacto de gas-líquido, parece que se solucionan las limitaciones de transferencia de masa convenientemente: se ha demostrado que el burbujeo con cero relleno a través de un rociador con únicamente 30 cm de distancia de contacto de gas/líquido produce tasas instantáneas de 98 % + de absorción de CO₂ (véase las Figuras 2B y 2C como se comenta en el Ejemplo 3), y con marcos temporales industrialmente significativos de 15-25 minutos el fluido conserva la capacidad de una absorción media de 80 % +. Esto es un experimento práctico y apenas limitado seriamente por transferencia de masa, incluso con un desarrollo de carga simple hasta la extinción, que demuestra la transferencia de masa sencilla de esta quimio-sorción.

En los Ejemplos 1-3 se explican con detalle tres ejemplos de diseño de reactores de elevada absorción de CO₂/NaOH. La conclusión que se extrae de los Ejemplos 1-3 es que las elevadas tasas de absorción con etapas cortas de NaOH quedan probadas y demostradas como una opción capaz, desde el punto de vista industrial, de eliminar porcentajes elevados de CO₂ entrante a baja resistencia, en recipientes de dimensiones aptas para fabricación.

En resumen, determinadas realizaciones de la presente invención o descritas en el presente documento, con respecto a la parte de descarbonatación de los procedimientos y aparatos, comprenden uno o más de los siguientes atributos:

- (1) el uso de etapas cortas para conseguir tasas de absorción elevada de CO_2 en una fase de carbonatación de la reacción;
- (2) la separación y el procesamiento de un fluido carbonado en un procedimiento de biocarbonatación a través del contacto continuado con gas de procedimiento que porta CO_2 (u otro gas que porta CO_2 con concentraciones de CO_2 mayores que la presión parcial del reformado de CO_2 a partir de fluido absorbente);
- (3) la posesión de una secuencia de procedimiento que se pueda usar, por medio del control de procedimiento de las variables de estado y de la concentración, para producir bicarbonato puro, carbonato puro y todas las diferentes mezclas entre los mismos; y
- (4) las realizaciones pueden ser tan eficaces como una proporción de absorción de sodio/carbono 1:1; esto optimiza el CO_2 absorbido por kw-h (una variante de la Eficacia Ecológica, $(\delta\text{CO}_2/\delta\text{E})$, usado en la producción del reaccionante.

IV. Separación de los Productos

Como se ha comentado anteriormente, en determinadas realizaciones, los aparatos y procedimientos de la presente divulgación emplean un procedimiento de separación por medio del cual se separan los productos de carbonato y bicarbonato de la solución líquida. La separación de los productos de la solución líquida requiere un procedimiento implicado. La formación de hidrogeno carbonato de sodio (NaHCO_3 o bicarbonato de sodio) y de carbonato de sodio (Na_2CO_3 o ceniza de sosa) en un equilibrio de líquido de hidróxido de sodio (NaOH o sosa cáustica) tiene lugar a lo largo de un amplio intervalo de temperaturas y presiones, y proporciona diferentes puntos finales de equilibrio, para diferentes presiones parciales concretas de CO_2 . Por medio de la manipulación de la concentración básica, la temperatura, la presión el tamaño de reactor, la profundidad de fluido y el grado de carbonatación, se puede provocar que tenga lugar la presencia de precipitados de carbonato y bicarbonato. De manera alternativa, se puede separar los productos de carbonato/bicarbonato del agua por medio de intercambio eléctrica térmica con los fluidos-gases entrantes, en algunas realizaciones preferidas. Además, debido a las diferencias de constante de producto de solubilidad entre carbonato de sodio y bicarbonato de sodio, se pueden alcanzar determinados puntos de procesamiento no intuitivos; por ejemplo, una de las peculiaridades del equilibrio de los carbonatos de sodio en determinadas soluciones cáusticas es que la adición calor favorece la precipitación de sólidos; también, en determinadas condiciones, se ha demostrado que los carbonatos auto-precipitan a partir de una solución acuosa de alta pureza (93 % +).

De manera alternativa, en determinadas realizaciones el calor para el procedimiento de separación puede proceder del hidrógeno producido en la electrolisis original o de los usos creativos del calor obtenido a partir de residuos presente en la corriente de fluido-gas entrante. De manera inherente, el procedimiento de cristalización purifica el mineral de cristalización a través de un procedimiento bien conocido de purificación por medio de cristalización.

Las corrientes de líquido de salida, dependiendo del diseño del reactor, pueden incluir agua, NaOH , NaHCO_3 , Na_2CO_3 y otros gases disueltos en varios equilibrios. También se pueden encontrar componentes de emisión en forma de traza disueltos tales como H_2SO_4 , HNO_3 y Hg . En una realización, para separar/eliminar las corrientes de líquido existentes, por ejemplo, eliminar/separar el agua de los carbonatos (en este sentido de la palabra, "carbonatos" significa mezclas de carbonato y bicarbonato, potencialmente con los hidróxidos presentes también; cualquier separación aplicada a cualquiera de dichas mezclas probablemente incluiría la adición eléctrica térmica con el fin de evaporar el agua de la mezcla), se puede hervir el agua provocando que ésta se evapore usando un Cambiador de Calor 106, que se muestra en la **Figura 6**. De manera alternativa, la retención de una solución básica parcial (por ejemplo, NaOH a aproximadamente 1 molal) y el posterior calentamiento de la solución en una cámara separada puede provocar que Na_2CO_3 relativamente puro precipite en el interior del tanque de contención y el NaOH restante se re-circula de nuevo al Reactor **200**. En otras realizaciones, posteriormente se puede transportar de forma periódica carbonato puro, bicarbonato puro y mezclas de los dos en concentraciones de equilibrio y/o en una suspensión o forma concentrada hasta un camión/vehículo-tanque. En otras realizaciones, las corrientes de líquido pueden ser desplazadas hasta tanque de evaporación/campos, en los que se puede retirar el líquido, tal como agua, por medio de evaporación.

Haciendo referencia a la **Figura 6**, el diseño de reactor mostrado puede recuperar la energía almacenada en el hidrógeno sometido a electrolisis bien en forma de combustible para combustión, como gas para caldera o bien en células de combustible de H_2/O_2 . Se puede emplear el Reactor **200** para producir una operación en estado estacionario en la cual se pueden producir NaOH y NaHCO_3 en proporciones de aproximadamente 50:50. Se puede usar el gas de hidrógeno producido en la electrolisis original para proporcionar calor, y se puede precipitar el NaHCO_3 en la Cámara de Separación **108**, siendo el NaOH restante sometido a reflujo en el Reactor **200**. Se puede proporcionar la suspensión procedente de la Cámara de Separación **108** en la Cámara de Tratamiento de Agua **110**, que se puede acoplar con la Cámara de Separación **108**. De manera alternativa, se puede almacenar la suspensión y posteriormente se puede proporcionar a la Cámara **110** de Tratamiento de Agua según sea necesario.

La Figura 7 ilustra otro diseño de reacción. En particular, la Figura 7 muestra la re-captura del parte eléctrica en exceso usada para crear el sub-producto de hidrógeno. El uso de un célula de combustible de alta eficacia, in situ y en modo tándem puede permitir una recuperación de corriente directa que se puede usar para complementar y para suministrar de forma parcial la corriente de electrolisis. La Cámara de Mezcla 300 proporciona una mezcla que incluye, pero sin limitarse a, un porcentaje de NaOH, NaHCO₃ y NO_x, SO_x y Hg a la Cámara de Separación 308. La Cámara de Separación 308 puede separar la mezcla en fases sólida y/o líquida proporcionando calor a la mezcla. Una cámara de secado (no mostrada) de la Cámara de Separación 308 puede eliminar los líquidos de la fase de sólido y/o líquido durante el procedimiento por medio del aporte de calor. Se proporciona la fracción diluida resultante de NaOH a la Caldera 306 que hierve el NaOH diluido hasta una forma concentrada y proporciona el concentrado a la Cámara de Mezcla 300 por medio de un bucle de reflujo. El agua de la Caldera 306 se puede proporcionar a la Cámara de Electrolisis 302, en particular al Mezclador de Salmuera 302A. El Na₂CO₃/NaHCO₃ (suspensión) de la Cámara de Separación 308 se puede proporcionar para uso comercial. En una realización, se puede proporcionar de forma directa o indirecta la suspensión de carbonato (por ejemplo, almacenando NaHCO₃ para su uso posterior en el procedimiento tal como el tratamiento de agua dura) a la Planta 310 de Tratamiento de Agua. De manera alternativa, se puede refinar, secar, transportar y proporcionar el NaHCO₃ para otros usos industriales.

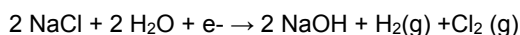
La liberación de productos gaseosos incluye la preocupación sobre si NaOH o componentes del mismo pueden ser liberados de forma segura, es decir, la emisión de una "lluvia básica" por parte de la planta de generación eléctrica de evitar de la misma forma que la emisión de una "lluvia ácida". No obstante, normalmente, se usa el hidróxido de sodio como elemento lavador en la producción de las plantas de generación eléctrica eléctrica y su uso se encuentra aprobado por parte de la EPA. La manipulación de hidróxido de sodio en las plantas de generación eléctrica eléctrica así como los procedimientos para evitar la liberación básica resultan conocidos en la técnica. Por ejemplo, una unidad de reflujo/condensador simple y poco costosa puede evitar la emisión importante de NaOH en los gases de escape.

En el procedimiento de precipitación y separación de carbonato de acuerdo con determinadas realizaciones de la presente invención o que se describen en el presente documento, el equilibrio de carbonato se enlaza estéricamente con dióxido de carbono y absorbe el gas con el contacto, con la conversión sustancialmente instantánea hasta ión de carbonato. La cadena de reacción puede estar limitada por el transporte de masa de forma que una vez que el dióxido de carbono ya ha sido absorbido por la base, las reacciones iónicas posteriores ocurren a paso rápido.

El equilibrio de carbonato de sodio presenta la característica de que cuando aumenta la temperatura, Na₂CO₃ precipita de forma natural y se recoge, lo que le convierte en recomendable para su extracción en forma de suspensión, con parte de NaOH fraccional sacado de la suspensión. En una realización, se puede usar el tratamiento de infiltración de la presente suspensión con parte del cloro húmedo producido en el ciclo de cloro, con el fin de reducir el NaOH a NaCl a nivel de traza en el NaHCO₃, en niveles que se aproximan o que son menores que el carbonato de sodio producido por los depósitos o la "trona" subterránea de minería. Como tal, el equilibrio de carbonato de sodio/sosa cáustica proporciona carbono con transporte completo de gas a líquido a sólido. En otras realizaciones, puede resultar beneficioso el uso de un bucle de carbonato como medio de recogida para recoger una suspensión de ceniza, hidróxido de sodio y otros carbonatos diferentes e impurezas y proceder al transporte de la suspensión como capa de base.

V. Electrolisis para la Producción de un Fluido Absorbente a Bajos Valores eléctrica

Como se ha comentado anteriormente, en determinadas, realizaciones, los aparatos y los procedimientos de la presente divulgación emplean la electrolisis de salmuera para la producción de hidróxido de sodio que se usa como fluido absorbente en el proceso de descarbonatación. La electrolisis de salmuera es un proceso electroquímico que se usa principalmente en la producción de hidróxido de sodio concentrado (sosa cáustica) y gas de cloro, y que típicamente se describe a lo largo de la bibliografía relevante por medio de la siguiente ecuación:



La electrolisis de salmuera se puede conseguir por medio de tres tipos generales de células de electrolisis estándar: diafragma, mercurio y células de membrana. Cada uno de estos tipos de células genera productos de salida a partir de los mismos reaccionantes de entrada. Se diferencian principalmente en el modo en el que los reaccionantes y los productos se separan unos de otros.

En una realización, se puede usar una célula de membrana debido a varios factores. En primer lugar, la preocupación ambiental por el mercurio ha reducido la demanda de las células de mercurio. En segundo lugar, las células de diafragma pueden generar un producto cáustico relativamente débil que contiene concentraciones importantes de sal y ión de cloro y que requiere el posterior reprocesado/separación para eliminar el contenido de sal importante del producto cáustico. En tercer lugar, las mejoras en cuanto a la tecnología de polímeros fluorados han aumentando la vida media y la eficacia eléctrica de la tecnología de células de membrana, en la que duraciones de más de 5 años se garantizan de forma común en los mercados industriales. Además, las eficacias eléctrica por tonelada de sosa cáustica superan a las de las células de diafragma y de mercurio en implementaciones preferidas.

Las unidades de procesado por células de membrana vienen tipificadas, aunque sin limitarse a, las siguientes entradas generalizadas y salidas:



Cátodo



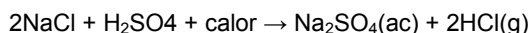
El ión de sodio pasa a través de la membrana o del diafragma y se produce la transición desde el lado del ánodo al lado del cátodo. Se consume agua en el lado del cátodo con el fin de liberar hidrógeno y formar el hidróxido.

Nótese que los requisitos eléctrica (por ejemplo, 2275 Kw/tonelada de cloro) pueden depender de los diseños individuales de las células de electrolisis. Como tal, los requisitos pueden variar.

Muchas realizaciones preferidas pueden emplear células de membrana para esta función. Las células de membrana pueden presentar varias ventajas con respecto a otros procedimientos de electrolisis de salmuera. En primera lugar, las células de membrana ni contienen ni producen ningunas emisiones sensible desde el punto de vista ambiental (por ejemplo, mercurio), y son eléctricamente eficaces en comparación con las células de diafragma y de mercurio. También emplean un bucle de NaCl concentrado/diluido/de preparación de manera que adaptan bien al uso como unidad de procesado continua de "bucle de sal". A continuación, el NaOH producido en las células de membrana sin evaporación/concentración adicional puede ser un nivel naturalmente apropiado de concentración para ser usado en un procedimiento de descarbonatación (por ejemplo, 30-33 % de NaOH en peso). Además, el hidrógeno producido por las células de membrana está "limpio", es de aproximadamente "calidad electrónica" y se encuentra relativamente limpio de NaCl u otra contaminación. Como tal, el hidrógeno se puede comprimir y extraer en tanques como gas de H₂ de calidad electrónica, se puede usar para la producción eléctrica in situ en forma de mezcla de combustión con carbón de baja calidad o para obtener beneficios en tecnología de combustión. De manera alternativa, se puede usar el hidrógeno para combustible de caldera para los procedimientos de separación, que pueden tener lugar después de la descarbonatación. La tecnología de célula de membrana también se puede escalar de forma sencilla desde una producción de laboratorio hasta una producción a escala de planta, mediante la adición de pequeñas unidades incrementales. De manera adicional, el gas de cloro producido por el procedimiento de membrana se encuentra menos "húmedo" que el producido por medio de otros procedimientos electrolíticos estándar. Como tal, un ciclo de compresión de una etapa puede resultar suficiente para la producción de cloro con calidad para tratamiento de aguas.

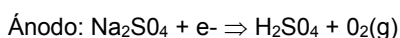
Lo anterior representa el estado práctico y publicado del art, que se consigue normalmente con la finalidad de producir gas de cloro comercial y sosa cáustica. No obstante, los objetivos de determinadas realizaciones de la presente invención o descritos en el presente documento son diferentes en varios aspectos, lo que conduce al empleo de diferentes técnicas químicas para conseguir los diferentes fines las presentes realizaciones.

Realizaciones adicionales están basadas en la electrolisis de sulfato. En la electrolisis de sulfato, se mezcla la sal con ácido sulfúrico concentrado y se calienta para producir sulfato de sodio y ácido clorhídrico gaseoso. El ácido clorhídrico es liberado de la solución junto con parte del agua de la solución por medio de evaporación. Posteriormente, este ácido clorhídrico es condensado directamente para dar lugar a un producto de ácido clorhídrico concentrado que se puede comercializar. Posteriormente, la solución de sulfato de sodio se somete a electrolisis en un célula electro-química y se describe por medio de las siguientes ecuaciones:



La primera ecuación anterior especifica la conversión de la sal de cloro en el sulfato del grupo-I. La segunda ecuación anterior especifica que el ácido sulfúrico se reconstituye durante la etapa de electrolisis. De este modo, el ácido sulfúrico opera en un bucle químico de dos etapas. Sobre todo, el ácido sulfúrico es un catalizador que la sal y el agua sean transformados en ácido clorhídrico y gases de subproducto útiles.

Como en el caso de la electrolisis de salmuera, existen varias configuraciones de la célula electroquímica, siendo la célula de membrana y la célula de diafragma las más comunes. Ambos tipos de células operan en el siguiente par de ecuaciones químicas:



De este modo, el ácido sulfúrico opera en un bucle, tomando el ión metálico de la sal en la que puede ser sometido a hidrólisis a una energía menor que la electrolisis de salmuera, y posteriormente el ácido sulfúrico se reforma durante

la etapa de electrolisis. Además, en lugar de producir cloro gaseoso (Cl_2), se genera un producto de ácido clorhídrico (HCl). El hidrógeno gaseoso y el oxígeno gaseoso son productos finales de valor, se éstos se pueden consumir en la planta con el fin de recuperar la energía presente y compensar el consumo eléctrica del presente procedimiento. Además, tanto el hidrógeno como el oxígeno producidos por medio de células de membrana están "limpios", aproximadamente de "calidad electrónica" y casi completamente limpios de NaCl, ácido sulfúrico u otra contaminación. Como tal, es posible comprimir hidrógeno y oxígeno e introducirlos en un tanque como gas de H_2 de calidad electrónica y gas de O_2 , se pueden usar para la producción eléctrica in situ como mezcla de combustión con carbón de baja calidad o para la obtención de beneficios de la tecnología de combustión. De manera alternativa, se puede usar el hidrógeno para combustible de caldera para los procedimientos de separación, que pueden tener lugar después de la descarbonatación. La tecnología de célula de membrana también se puede escalar de forma sencilla desde una producción de laboratorio hasta una producción a escala de planta, mediante la adición de pequeñas unidades incrementales.

En realizaciones adicionales, el oxígeno liberado en la etapa de electrolisis de sulfato se puede recircular hasta un electrodo de difusión en el cátodo con el fin de evitar la producción de hidrógeno (como gas) y por tanto eliminar la producción de gas de hidrógeno. Esto evita el consumo de la energía necesaria para producir el hidrógeno y la necesidad concomitante de convertir el hidrógeno liberado de nuevo en energía.

A. Uso de Técnicas de Electrolisis de Bajo Voltaje

En algunas realizaciones de la presente invención o descritas en el presente documento, la electrolisis de salmuera incorpora técnicas de electrolisis de bajo voltaje (LVE), mejorando de este modo la eficacia energética termodinámica del procedimiento. Determinadas realizaciones no fabrican de forma exclusiva sosa cáustica como producto final, sino que usan NaOH principalmente como absorbente intermedio para absorber CO_2 de la corriente de gas antes de su salida al medio ambiente. Debido a que, de manera general, la cuestión cloro-álcali implica el transporte de sosa cáustica desde la planta de fabricación hasta su punto de utilización, el transporte de grandes cantidades de agua en la sosa cáustica no resulta rentable, de manera que generalmente la sosa cáustica se concentra aproximadamente hasta 55 % en peso para el transporte en forma de líquido por medio de la eliminación de agua intensiva energéticamente mediante evaporación de vapor, y en algunos casos, se concentra hasta un sólido anhidro, generalmente en forma de pella. De manera general, esta concentración se consigue operando las células de electrolisis a voltajes por encima de 5 V (en el lenguaje corriente, "a considerablemente sobre-voltaje"), que consigue el 30-35 % de NaOH anteriormente mencionado, que posteriormente va seguido de un ciclo de evaporación de vapor para conseguir 55 % (o para secar por completo el producto hasta condición anhidra, estados empaquetados, etc.).

La mayoría de las realizaciones de la presente invención o descritas en el presente documento no transportan NaOH como producto, y se produce a concentraciones que se pueden usar (como fluido absorbente acuoso) a voltajes considerablemente por debajo de estándares de 5 V+ usados en la operación de la planta de cloro-álcali. El impacto de emplear LVE sobre la eficacia termodinámica no se puede sobreestimar o exagerar, debido a que la energía consumida es exactamente igual a la ecuación CC simple:

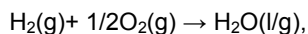
$$P = V \text{ (voltaje)} \cdot I \text{ (corriente)} \cdot (\text{Eficacia de corriente})$$

Debido a que la corriente (I) se encuentra fijada por el procedimiento electroquímico (un par de electrones para cada molécula, etc.), la energía se regula casi por completo por medio del voltaje (V) necesario para producir la electrolisis (un factor adicional es la eficacia de corriente, que también es función del voltaje aplicado). Debido a que estas realizaciones emplean LVE con voltajes fácilmente demostrados en las células de electrolisis de salmuera, por medio de la alteración de las condiciones de operación, tan reducido como 2,15 V, a través del procedimiento y de las modificaciones geométricas hasta una célula de membrana electroquímica estándar, estas realizaciones consumen considerablemente menos energía (kW-h) por cada cantidad de NaOH formado que la electrolisis tradicional de cloro-álcali de alto voltaje. Por estos motivos, las realizaciones preferidos incluyen unidades de electrolisis que están diseñadas para emplear todas las técnicas disponibles con el fin de conseguir una operación de bajo voltaje, incluyendo, pero sin limitarse a: operación de hueco estrecho, presión elevada, temperatura elevada, membranas de área amplia, concentraciones modificadas de anolito y catolito y proporciones de ión de protonación. El Ejemplo 4 explica otros aspectos de LVE con más detalle.

Los requisitos eléctrica para convertir el ión del grupo-I de la sal de cloruro en un hidróxido del grupo-I son sustanciales, y esto a su vez necesita encontrar ambos medios para evitar el consumo de nada más que la energía mínima termodinámica en la electrolisis, pero también, para convertir los subproductos de nuevo en las propias energías eléctricas. Las realizaciones de electrolisis de sulfato usan calor a partir de los gases de combustión para un conjunto amplio eléctrica de reacción. De este modo, el propio consumo eléctrica de la planta de generación eléctrica eléctrica ha cambiado desde el consumo de una fuente eléctrica valiosa: electricidad; hasta una fuente eléctrica considerada de desecho para la planta de generación eléctrica eléctrica: el calor del gas de escape. De este modo, se prefieren las realizaciones de sulfato.

B. Uso de Hidrógeno de "Punto de Indiferencia"

La operación típica de cloro-álcali produce gas de hidrógeno que bien se somete a combustión in situ como combustible de caldera para evaporación de vapor (véase anteriormente), o bien en muchos casos, se evita por completo mediante el uso de un electrodo de aire; por ejemplo, un dispositivo que sopla aire que contiene oxígeno sobre el cátodo que provoca que tenga lugar la reacción de reducción del intermedio:



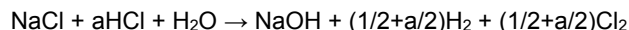
que modifica la suma electroquímica eléctrica y rebaja el voltaje necesario para producir la sosa cáustica y cloro (en algunos casos hasta un valor tan bajo como 2,8 V en diferentes fuentes de bibliografía de la industria) con el coste de no producir hidrógeno. Un beneficio para algunas realizaciones preferidas es que no necesitan hidrógeno como combustible de caldera de evaporación de vapor.

Algunas realizaciones pueden incluir un procedimiento de "electrodo de aire" que evita la producción de hidrógeno (y anula la capacidad de recuperar energía a partir de ese hidrógeno), pero muchas realizaciones preferidas utilizan la producción de hidrógeno bien para el retorno eléctrica o bien para el uso como material prima química para otros procedimientos.

Por tanto, las plantas que emplean determinadas realizaciones de la presente invención o descritas en el presente documento presentan un "punto de indiferencia" con respecto al uso de hidrógeno producido de este modo: es decir, la planta produce hidrógeno para su propio retorno eléctrica (por ejemplo, 60 % de su contenido energético en un caso de ejemplo) y la cantidad eléctrica presenta un cierto valor económico, y en lugar de usar el hidrógeno para el retorno eléctrica, se puede tratar éste o comercializar en cantidades de exceso o igual al valor económico de la energía eléctrica sola. De esta forma, las plantas de este tipo representan "pozos de hidrógeno" de un tipo. El hidrógeno se produce y se consume por su valor eléctrico, y alguien que desee el hidrógeno para esos fines únicamente necesita comercializar ese valor eléctrico o su equivalente económico con el fin de mantener la rentabilidad del procedimiento. Esta realización presenta implicaciones beneficiosas para los esquemas futuros de "economía del hidrógeno": disponer de una fuente sencilla de hidrógeno, disponible en el punto de coste de indiferencia de precio menor que su contenido energético innato, puede resultar una característica útil y ventajosa de esta tecnología.

C. Uso de Técnicas de Optimización de Salmuera Protonada

Determinadas realizaciones de la presente invención o descritas en el presente documento optimizan de manera intencionada la producción de hidrógeno en lugar de evitarla, a través de los medios siguientes de Optimización de Salmuera Protonada. En algunas ocasiones, la industria general de cloro-álcali, ha empleado la adición de HCl en forma de ácido clorhídrico a la salmuera (NaCl) en la cámara del anólito. Esta "protonación" de la salmuera tiene el efecto de rebajar el voltaje requerido para producir una cantidad especificada de sosa cáustica que rebaja la energía necesaria para preparar el reaccionante/absorbente de estas realizaciones. El cuerpo normal de trabajo de las plantas de cloro-álcali, la causa de este efecto de rebaja del voltaje se atribuye a "la neutralización de NaOH que retorna a través de la membrana", un procedimiento que ha sido estudiado frente a la selectividad de membrana, etc., y que se comprende bien. Hablando en términos generales, se ha comprobado que esta "neutralización" produce únicamente agua con sal $[\text{NaOH} \text{ (de retorno)} + \text{HCl} \text{ (anolito)} \Rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}]$ y no se ha comprobado que altere la estequiometría de los productos. No obstante, un punto que no se comprende bien o aprovechado en la técnica es que la adición de HCl fundamentalmente altera la estequiometría de la ecuación de este modo:



Esta cantidad adicional producida de hidrógeno y cloro es de particular interés, ya que algunas realizaciones de la presente invención o descritas en el presente documento se basan en la recuperación eléctrica a partir de hidrógeno (que mejora cuando se produce más hidrógeno y resulta más rentable cuando se produce más gas de cloro, por mola de NaOH absorbente fabricado). El hecho de que se produzca esta prima adicional de recuperación eléctrica a partir de hidrógeno y cloro para su comercialización, mientras se reduce el voltaje eléctrico total (y por tanto la energía y el coste), se traduce en que determinadas realizaciones optimizan el valor "a" para la energía más baja con el fin de producir reaccionantes y para la energía más elevada a recuperar de los productos. De manera general, el valor óptimo recae entre HCl 0,5 y 1,0 M en la solución de NaCl(ac). No obstante, la optimización es específica para cada diseño de célula, geometría, concentración, temperatura y régimen de presión. No obstante, para cada célula eletroquímica, existe una tasa de protonación óptima ("a") que consigue un operación con la energía más baja. En la práctica, valore extremadamente elevados de "a" ($< 0,15 \text{ M}$ a 90°C por ejemplo) posiblemente provocan la formación de ampollas en la mayoría de las membranas disponibles comercialmente a corto plazo. Por supuesto, mientras que HCl es el ácido preferido para la protonación de salmuera, se pueden usar muchos otros ácidos, tales como los conocidos por el experto en la técnica, para protonar la salmuera.

D. Auto-producción de HCl que se Usa para la Protonación

Debido a que determinadas realizaciones de la presente invención o descritas en el presente documento usan todas HCl de entrada y producen H_2 y gas de Cl_2 , la protonación de salmuera puede llevarse a cabo de forma auto-

recíproca, es decir, se pueden someter a combustión los gases productos de H_2 y Cl_2 (en células de combustible eficaces o en quemadores sencillos) para producir gas de HCl, que posteriormente se puede reciclar al anolito para la protonación de salmuera. La energía recuperada de la combustión de H_2/Cl_2 es mayor que la recuperada de la combustión de H_2/O_2 . Esto se suma a la eficacia termodinámica.

- 5 Algunas realizaciones preferidas usan un mecanismo de absorción/conversión/regeneración como "procedimiento de concentración/absorción de principio a fin" que posteriormente se usa para absorber y concentrar CO_2 para su uso en las técnicas de secuestro geológico, oceánico o terrestre (por ejemplo, las que inyectan CO_2 en bancos de carbono) por los siguientes medios o similares.

- 10 (1) Todo el hidrógeno se somete a combustión para producir gas de HCl
 (2) Todo el gas de HCl se hace reaccionar con el bicarbonato de sodio producido de este modo
 (3) A través de la reacción de neutralización asociada, se libera casi 100 % de CO_2 puro, y se regenera el agua con sal que se puede reciclar para ciclos de absorción posteriores.
 (4) Por medio de este procedimiento, el CO_2 es absorbido, convertido y posteriormente liberado, con el efecto neto de que el gas es eliminado de la corriente de fluido, y concentrado para el procesamiento posterior
 15 por medio de técnicas de secuestro.

E. Mezcla de Carbonatos y Bicarbonatos de Nuevo al Interior de los Fluidos Catolíticos.

- 20 A diferencia del uso industrial de cloro-alkali de las células de cloro/hidrógeno, algunas realizaciones de la presente invención o descritas en el presente documento también reciclan las mezclas de carbonato y bicarbonato al lado del catolito (caústico) de la célula electroquímica. Dichas técnicas son amplias y variadas, pero cada punto de operación del procedimiento completo presenta un reciclaje óptimo de las mezclas de bi/carbonato al catolito, ya que esto puede, en determinadas concentraciones y condiciones, rebajar el voltaje de la célula y por tanto la energía de la célula.

F. Uso de la Recuperación de Calor a partir de Residuos para el Calentamiento de Fluidos.

- 25 Debido a que determinadas realizaciones se emplean en plantas de generación eléctrica eléctrica o en presencia de grandes emisiones de CO_2 en forma de gases de combustión u otros gases calientes procedentes de la combustión, existe oportunidad suficiente para utilizar este calor "de desecho" en la optimización de la célula electroquímica, a diferencia de los procedimientos estándar de cloro-alkali. Por ejemplo, la temperatura típica de los gases de combustión entrantes (después del tratamiento de precipitación electroestática, por ejemplo) podría ser de 300 °C. Los intercambiadores de calor pueden rebajar ese gas de combustión hasta un punto inferior a 300 °C y al tiempo
 30 que calientan los fluidos de anolito y catolito (que, para LVE, generalmente deben quedar retenidos > que 90 °C) permiten que algunas realizaciones operen sin las pérdidas energéticas asociadas a los dispositivos de calentamiento del anolito y del catolito.

- El calor de desecho se utiliza directamente en las realizaciones de electrolisis de sulfato por medio del calentamiento de la solución de ácido sulfúrico durante la adición de la sal de cloruro. Esto lleva la sal sólida al interior de una
 35 solución con el ácido sulfúrico y posteriormente transforma el bisulfato de sodio en sulfato de sodio. El calor necesario para llevar a cabo esta reacción química es suficiente para liberar el ácido clorhídrico formado por medio de evaporación. El consumo de este calor a partir de los gases de combustión evita el hecho de tener que consumir energía eléctrica en la etapa posterior de electrolisis para la generación del hidróxido. Por medio del consumo de esta energía térmica procedente de una fuente de desecho en la planta de generación eléctrica eléctrica, no se
 40 consumen grandes cantidades eléctrica eléctrica en la electrolisis y de este modo se optimiza el rendimiento energético de estas realizaciones.

G. Uso de la Recuperación de Calor a Partir de Residuos para el Suministro Energético del Equipamiento del Procedimiento.

- 45 De manera general, debido a que el gas de combustión que se encuentra disponible en las plantas de generación eléctrica eléctrica sale a una temperatura entre 100 °C (lavado típico), 300 °C (tras el procesamiento de precipitación) y 900 °C (entrada de precipitación), o a otras de las citadas temperaturas, se puede llevar a cabo el procesamiento considerable de calor a partir de residuos por medio del enfriamiento del gas de combustión entrante a través de intercambio de calor con un ciclo de recuperación eléctrica, un ejemplo del cual es el ciclo de amoniaco-agua
 50 (proceso de patente "Kalina", por ejemplo), un ciclo de vapor, o cualquier ciclo que consiga los mismos medios termodinámicos. Debido a que algunas realizaciones se basan en energía CC para conseguir la fabricación del reactivo/absorbente, es posible suministrar directamente energía al procedimiento, de manera parcial o total, por medio de recuperación de calor a partir de residuos que se consigue sin las pérdidas normales de transformador asociadas a la conversión eléctrica CC en energía AC para otros usos. Además, por medio del uso de motores que
 55 trabajan con calor obtenido a partir de residuos se pueden conseguir eficacias importantes sin que tenga lugar la utilización en modo alguno de una etapa de generación de electricidad. En algunas condiciones, se ha comprobado que estas cantidades energéticas de recuperación de calor obtenido a partir de residuos pueden suministrar energía por completo a las respectivas realizaciones.

VI. Generación y Uso de Subproductos Procedentes de Procedimientos de Descarbonización y Electrolisis.

Como se ha comentado anteriormente, algunas realizaciones de los aparatos y procedimientos de la presente divulgación generan un número de subproductos útiles a partir de procedimientos de descarbonización y electrolisis, incluyendo gas de cloro, bicarbonato de sodio y gas de hidrógeno. En algunas realizaciones, el gas de hidrógeno producido por medio de las realizaciones de la presente invención o descritas en el presente documento se incorpora al interior del bucle de recaptura energética de hidrógeno. En algunas realizaciones se incluyen tecnologías actuales de membrana de polímero fluorado para reducir la migración del ion de cloro en el procedimiento de descarbonización. Por tanto, el procedimiento puede funcionar sin mucha energía y elevado gasto en cuanto a costes con el fin de separar el ion de cloro; los bucles de descarbonatación y separación se encuentran relativamente libres de cloro. Como tal, una realización de un reactor de descarbonatación puede usar sal común, agua y gas de salida de dióxido de carbono combinado con electricidad para formar gas de cloro, bicarbonato de sodio y recuperación eléctrica a través de la combustión de hidrógeno como se muestra a continuación:



A. Bucle de Recaptura Energética de Hidrógeno

Se han desarrollado cuatro técnicas que puede usar la energía de hidrógeno capturada por las realizaciones de la presente invención o descritas en el presente documento. La primera es la co-combustión de hidrógeno con carbón para mejorar las emisiones procedentes de la combustión de carbón, la segunda técnica implica la recuperación de electricidad CC de una célula de combustible de hidrógeno/oxígeno, la tercera técnica implica la combustión de hidrógeno en una turbina conectada a un generador eléctrico y la cuarta técnica implica la mezcla de hidrógeno con gas natural y la combustión de esta mezcla en una turbina diseñada para la generación eléctrica a partir de gas natural y conectada a un generador eléctrico. De manera alternativa, se pueden someter a combustión H_2 y Cl_2 para dar lugar a Cl_2 y HCl directamente o a través de una célula de combustible o recuperación de CC. Por medio de técnicas bien conocidas (es decir, cambiadores de calor, etc) es posible la utilización de fuentes de calor procedentes de la liberación de calor a partir de residuos, bien sea por reacción de electrolisis, que produce aproximadamente sosa cáustica a 135 °C en un tanque, o bien sea a partir del propio procedimiento de descarbonatación, que absorbe varios calores de solución, calores de vaporización y calor liberado en la reacción exotérmica, en las ubicaciones de las plantas de generación eléctrica eléctrica para el precalentamiento de los gases de combustión o para otros usos.

En una realización, la producción de electricidad CC a partir de una célula de combustible comercial puede resultar ventajosa debido a las operaciones seguras y de fácil manipulación que tienen lugar a presiones sub-atmosféricas. El consumo inmediato del hidrógeno producido también puede reducir directamente el coste atribuible a la carga eléctrica para la electrolisis de salmuera. Además, debido a que el ciclo de recuperación eléctrica a partir de hidrógeno se puede llevar a cabo con una producción eléctrica en horas de poco consumo de H_2 - Cl_2 y NaOH , en la que H_2 se puede usar posteriormente para proporcionar electricidad durante las horas de elevado consumo, la presente divulgación proporciona la preparación de reaccionantes a bajo coste al tiempo que posteriormente produce electricidad auxiliar de elevado coste en las horas de elevado consumo y de manera simultánea lleva a cabo el proceso de descarbonatación. La utilidad económica del ciclo de recuperación eléctrica a partir de H_2 con el fin de aumentar la producción eléctrica pico de una planta por medio del aumento de la actual producción con capacidad de combustión de H_2 ya sea como combustible o como célula de combustible, puede proporcionar a la instalación una base de autoconsumo.

De manera alternativa partiendo de una fuente limpia producida a partir de carbón de gas de hidrógeno de calidad electrónica, las instalaciones municipales, las compañías industriales y las instalaciones de generación eléctrica eléctrica pueden fomentar el uso del hidrógeno producido en las flotas municipales de autobuses, trenes y otros usos públicos y privados del combustible de hidrógeno.

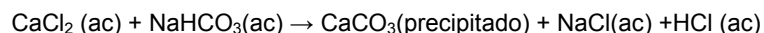
Quizás una solución óptima al bucle de recaptura eléctrica es la supresión de la producción de hidrógeno en las realizaciones de sulfato. Las realizaciones de electrolisis de sulfato liberan oxígeno en el ánodo. Este oxígeno puede ser bombeado hasta un electrodo de difusión de gas en el cátodo de la célula electroquímica, y de este modo, evitar la formación de hidrógeno gaseoso convirtiendo los iones de hidrógeno (H^+) de nuevo en agua (H_2O) de forma inmediata en el cátodo. Esto ahorra la energía eléctrica sustancial que se habría usado para producir el hidrógeno gaseoso. Las realizaciones de sulfato resultan particularmente apropiadas para llevar a cabo esta supresión de hidrógeno, debido a la producción directa de oxígeno y a los menores requisitos eléctrica eléctrica. El resultado final es un sistema que captura dióxido de carbono por medio del hidróxido y produce únicamente ácido clorhídrico al tiempo que consume únicamente sal de cloruro.

B. Otros Usos de los Subproductos del Procedimiento de Descarbonización

En algunas realizaciones, el gas de cloro puede ser el reactivo oxidante principal usado para la eliminación de bacterias en las plantas de tratamiento de agua distribuidas por todo el mundo. El cloro, y alrededor de más de cien productos químicos de materias primas derivadas del mismo, son citados con frecuencia por su incorporación en 30 % + de los GDP domésticos en EE.UU. También se puede usar en la fabricación del producto químico industrial

principal, el ácido clorhídrico. El cloro también se usa bastante en la industria de plásticos como su reaccionante no carbonado más común.

El carbonato de sodio es un subproducto del procedimiento descrito en la presente invención o descrito en el presente documento que se usa comúnmente en la producción de jabón, detergentes y champús a lo largo de todo el mundo, así como flujo en la fabricación de vidrio. Además, las instalaciones energéticas, así como los hogares privados, utilizan bicarbonato de sodio para ablandar el agua dura por medio de la siguiente reacción general



Se puede emplear un procedimiento similar usando carbonatos de sodio y bicarbonatos a partir de este procedimiento para llevar a cabo intercambios iónicos con sales múltiples del grupo 1 y del grupo 2 para precipitar varios carbonatos.

Otro ejemplo de los sub-productos generados a partir del procedimiento de descarbonatación es gas de hidrógeno. El gas de hidrógeno, de calidad electrónica, es una forma elevada de vehículo eléctrica. Al contrario se puede someter a combustión el combustible de hidrógeno producido con niveles de carbón "más sucio" para reducir las emisiones del combustible, se puede quemar como alimentación de una caldera en el procedimiento de separación, o se puede utilizar en flotas de vehículos de hidrógeno. En muchas realizaciones, el hidrógeno se puede quemar in situ en la planta de generación eléctrica eléctrica con el fin de reducir de forma significativa la penalización energética asociada a la etapa de procesamiento electro-químico que produce el absorbente. La actual bibliografía indica que las turbinas optimizadas para la combustión de hidrógeno se encuentra aún unos pocos años lejos y se espera que concluyen siendo capaces de convertir hasta 70 % de la energía termodinámica presente en el hidrógeno gaseoso para dar lugar a energía eléctrica. Actualmente, las mejores turbinas de gas naturales que operan en co-generación pueden conseguir 61 % de conversión eléctrica de gas natural en energía eléctrica.

En otras realizaciones, es posible conseguir el efecto de transporte de dióxido de carbono hasta puntos lejanos de secuestro por medio del siguiente procedimiento, o su equivalente:

(1) En el punto de la planta de generación eléctrica eléctrica, el CO₂ y otros contaminantes son absorbidos por medio del procedimiento o cualquiera de sus variantes, junto con la producción de hidrógeno, cloro y carbonatos.

(2) En el punto lejano de secuestro, se combinar el ácido clorhídrico y los carbonatos, en una reacción de neutralización que genera CO₂ virtualmente puro. Se puede inyectar el CO₂ producido por este medio en el interior del banco de carbono.

Por estos medios, se consigue el mismo efecto neto de transporte de CO₂ entre el punto eléctrica y el punto de secuestro, sin el transporte físico de CO₂ por licuefacción y el transporte por tubería, camión, etc.

VII. Retirada de Mercurio/Metales Pesados

De manera general, se mejora la absorción de dióxido de carbono y la neutralización de gases ácidos fuertes a partir de la corriente entrante de gases de combustión por medio de reducción de la temperatura de la corriente de gases de combustión y manteniendo temperaturas más bajas en los fluidos de absorción. Esto resulta intuitivamente obvio y se ha mostrado que resulta cierto en operaciones de laboratorio y de campo.

Cuando se consigue este enfriamiento del gas de combustión entrante, se puede llevar a cabo de tal forma que el calor que se transfiere de este modo sea transferido por varios procedimientos que benefician el proceso total, concretamente:

(1) calentando los fluidos de catolito y anolito, siendo el beneficio operar sin el consumo energético de dispositivos eléctricos o térmicos usando otros medios, y a temperaturas más elevadas, la reacción de electrolisis ocurre a voltajes menores;

(2) la evaporación de agua de las mezclas producto de carbonato/bicarbonato, siendo el beneficio conseguir los mismo sin gas energético de dispositivos de calentamiento eléctrico con el fin de conseguir al separación, y recuperar agua para un uso adición de procedimiento;

(3) calentar los fluidos de salmuera, siendo el beneficio conseguir lo mismo sin gasto energético de dispositivos de calentamiento eléctricos;

(4) otras aplicaciones de calentamiento del procedimiento.

Cuando se consigue el enfriamiento de los gases de combustión entrantes de tal modo que la temperatura de los gases de combustión cae por debajo del punto de rocío de la mezcla de gases de combustión, agua y otros componentes salen de los gases de combustión entrantes en forma de agua-condensado, que es típicamente acético de naturaleza (que contiene pequeñas cantidades de ácidos formados a partir de SO_x y NO_x presentes en los gases de combustión, algo de ácido carbónico, etc.) y que contiene un espectro de varios metales pesados, de los cuales mercurio es la especie predominante, pero también contiene selenio, cromo, arsénico, plomo, germanio, vanadio y muchos otros metales pesados.

Bien la eliminación de metales pesados del agua o bien la retirada de agua de los metales pesados pueden resultar beneficiosas por motivos económicos o ecológicos. Se ha probado que varios procedimientos de preparación funcionan:

- (1) evaporación de agua, bien por medios de convección/calentamiento naturales o forzados, que dejan atrás los metales pesados en forma de óxidos metálicos concentrados;
- (2) alterar el pH del agua-condensado a partir de una condición de ácido a base, que modifica la solubilidad de los componentes metálicos, provocando la precipitación parcial o casi total. Por estos medios, se puede emplear la precipitación gravimétrica natural para eliminar los óxidos metálicos por medio de un procedimiento de sedimentación; de manera alternativa, se puede emplear la técnica de filtración mencionada en (4);
- (3) procesar el fluido a través de una resina de absorción, de manera que los metales sean absorbidos por la resina;
- (4) hacer pasar el fluido a través de un medio de filtración, tal como carbón activado, por medio del uso de bombeo bien pasivo (gravedad) o activo.

Se ha demostrado que se pueden usar adiciones ligeras de hidróxido de sodio (fácilmente disponible a partir del procedimiento de cloro-álcali descrito en el presente documento) para desviar el pH desde ligeramente ácido hasta ligeramente básico, provocando la precipitación de sustancias metálicas, y que esto, seguido de filtración forzada a través de un filtro de carbono activado, puede eliminar más que 90 % de los metales pesados retenidos. Por ejemplo, en algunas demostraciones de laboratorio y de campo, se ha comprobado que condensados que contienen hasta 35-80 ppm de mercurio recuperan menos que 0,2 ppb de mercurio (el límite inferior de la técnica de ensayo aplicada).

VIII. Mecanismos Alternativos de Supresión de Cloro-Gas

Se anticipa que la aplicación a gran escala de determinados procedimientos de dióxido de carbono descritos en el presente documento provocaría finalmente la migración de la producción de nativa de cloro-álcali desde su ubicación(es) actual(es) hasta la planta de producción eléctrica eléctrica. Varias cuestiones de mercado pueden surgir durante esta transición.

En primer lugar, el mercado actual de cloro-álcali, como su nombre indica, proporciona tanto cloro como álcali (sosa cáustica) y se han llevado a cabo un trabajo considerable para garantizar que cuando se comercializa una unidad de cloro, se comercializa de forma simultánea una unidad de álcali; en este sentido, los dos mercados - el de cloro y el de sosa cáustica - han permanecido unidos durante tiempo, y se han manejado de forma conjunta para vender/consumir en proporciones estequiométricas.

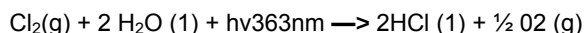
En el caso de determinados procedimientos de secuestro de dióxido de carbono descritos en el presente documento, únicamente se produce cloro, siendo la sosa cáustica consumida para los fines de secuestro de dióxido de carbono. Por tanto, la demanda de sosa cáustica permanece insatisfecha por medio del procedimiento, y se espera la aparición de medios alternativos para la producción de sosa cáustica que contenga, pero sin limitarse a, los siguientes medios sugeridos:

- (1) Ceniza de sosa, o carbonato de sodio, (Na_2CO_3) es un mineral de origen natural, que se encuentra en grandes cantidades en Estados Unidos; se usa en muchas aplicaciones como sustituto directo de hidróxido de sodio o sosa cáustica;
- (2) El hidróxido de sodio se puede fabricar directamente a partir de carbonato de sodio, por medio de hidratación del carbonato (adición de agua) y calentando el mismo; es decir, $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{calor} \Rightarrow \text{NaOH} + \text{CO}_2$. Con la condición de que CO_2 procedente de dicho procedimiento es capturado y secuestrado, entonces NaOH es producido para el mercado de sosa cáustica (relativamente pequeño) que no puede migrar a otras bases industriales;
- (3) Se puede convertir otros carbonatos en hidróxidos por medios similares; y
- (4) Se pueden sustituir otras bases industriales por hidróxido de sodio, dependiendo de la aplicación específica.

En cierto punto, el mercado de cloro se vuelve completamente saturado con cloro producido por determinados procedimientos de secuestro de dióxido de carbono descritos en el presente documento. El tamaño de mercado puede ser mayor o menor que el mercado de cloro "estático" actual. Desligar el mercado de cloro del mercado de sosa cáustica, y proporcionar cantidades potencialmente grandes de cloro producido por medios de baja energía puede provocar que tengan lugar elasticidades de mercado. De este modo, los mercados se pueden expandir con el fin de aceptar más productos, productos más baratos y "des-ligados". No obstante, se puede hacer la pre-suposición de que, en determinado momento, es posible sobre-producir el ión de cloro/gas generado por determinados procedimientos de secuestro de dióxido de carbono descritos en el presente documento en comparación con el mercado de cloro.

Una vez que el mercado se ha saturado con cloro, se han propuestos varios medios para dirigir el cloro hacia usos seguros; en algunas realizaciones, estos medios para dirigir el cloro en primer lugar avanzan hacia la conversión de

cloro desde gas a líquido por medio de la siguiente reacción general:



en al que $h\nu_{363\text{nm}}$ se refiere a luz de aproximadamente 363 nm de longitud de onda.

En algunas realizaciones, se puede devolver el oxígeno producido de este modo a la entrada de aire de la propia planta de generación eléctrica eléctrica, en la que se ha demostrado a lo largo del curso de las investigaciones en la industria de generación eléctrica eléctrica que las plantas con entrada de oxígeno enriquecido presentan (a) eficacias de Carnot mayores, (b) corriente de salida de CO_2 más concentradas, (c) menor intercambio de calor para calentar el aire de entrada, y (d) otras ventajas con respecto a las plantas no mejoradas con oxígeno.

Debe hacerse que los productos de hidrógeno y cloro también se pueden someter a combustión directa para producir HCl (g) que se puede neutralizar en forma de gas, o que se puede mezclar con agua, generándose ácido clorhídrico o ácido muriático; se ha demostrado que es posible someter a combustión H_2 y Cl_2 en una célula de combustible, con el retorno-directo eléctrica eléctrica CC; de manera similar, se puede usar el elevado calor de combustión de H_2 y Cl_2 para generar electricidad en una configuración de quemador/turbina/generados más tradicional.

Una vez que el cloro se ha convertido en su forma líquida, como ácido muriático (HCl hidratado), entonces se pueden conseguir la neutralización del ácido por varios medios, de los cuales los siguientes procedimientos de ensayo son ilustrativos, pero no exhaustivos.

Una forma de neutralización sería recombinar el ácido clorhídrico formado de este modo con el bicarbonato/carbonato de sodio formado de este modo que originalmente absorbe el CO_2 de una corriente de gases de combustión diluidos (aproximadamente 12 % de CO_2) y regenerar la corriente con CO_2 concentrado (aproximadamente 100 % de O_2 molecular) por medio de la siguiente reacción:



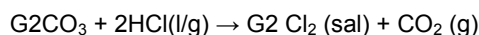
La reacción se puede conseguir por medio de mezcla simple, o consiguiendo la reacción a través de una membrana apropiada y se puede extraer la energía CC a partir de la batería de ácido-base formada de este modo; además, es posible atrapar la expansión/generación de gases con el fin de hacer funcionar un generador (similar a las técnicas logradas en los procedimientos de absorción y regeneración de amina).

Aunque esta regeneración total del gas de CO_2 puede parecer, en principio, antitética, el procedimiento consigue varias claves para la captura y secuestro de CO_2 :

- (1) El CO_2 se ha capturado a partir de una corriente diluida (12 %) y posteriormente se ha formado para dar lugar a una corriente concentrada (~ 100 %);
- (2) Energía adicional, en forma eléctrica CC, o energía procedente de la generación de gases de expansión; y
- (3) Se ha regenerado el reaccionante que se requiere para la electrolisis (NaCl), y, con el acondicionamiento apropiado, se prepara para ser sometido a electrolisis y absorber otro ciclo de CO_2 , formando de este modo un bucle químico.

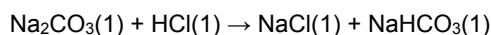
El uso de bicarbonato de sodio para neutralizar el cloro es una forma de conseguir la neutralización; de forma similar se pueden usar otros bicarbonatos, con el resultado de que se producen diferentes sales de producto, lo que puede resultar económicamente ventajoso en determinadas circunstancias.

Además del uso de los bicarbonatos del Grupo-I, se pueden utilizar carbonatos del Grupo-II (tales como CaCO_3 , caliza) para conseguir la neutralización bajo las siguientes condiciones de reacción:



Nótese que el CO_2 liberado de este modo por la reacción anterior es 50 % del CO_2 generado en el ejemplo anterior usando un bicarbonato del Grupo-1 para la neutralización. De igual forma, nótese que el medio anterior de recuperación eléctrica (reacciones de ácido-base a través de una membrana, generación eléctrica a partir de la generación de gases, etc.) todavía resulta aplicable.

También se puede conseguir la neutralización del ión de cloro por medio del uso de carbonatos del Grupo-1, como en el siguiente ejemplo con carbonato de sodio:



Nótese que la presente reacción, tal y como se encuentra escrita, no genera ningún CO_2 gaseoso; en algunos regímenes de operación, se regenera CO_2 , dejando atrás NaOH (l); no obstante, si se controlan las condiciones de forma apropiada, se puede conseguir una reacción de no generación. Nótese que, en este caso, se encuentra disponible la oportunidad de recuperación eléctrica de ácido-base (pero no la energía a partir de la regeneración de

gas).

Entre todas estas reacciones, se pueden sustituir los metales del Grupo-I por metales del Grupo-II, y de manera similar, se pueden sustituir los metales del Grupo II, en varias mezclas de carbonato y bicarbonato.

IX. Generador de Carbonato Líquido/Generador de Bicarbonato Relleno/Humectado Emparejados

5 El desarrollo inicial de unidades eficaces para la conversión de CO_2 gaseoso en bicarbonato se ha centrado en el uso de columnas de burbujeo; esos dispositivos son conocidos como el diseño generalizado volumétrica más eficaz (volumen/químico convertido). Durante la absorción de laboratorio de corrientes simuladas de gases de combustión, y durante la absorción de campo de corrientes verdaderas de gases de combustión, se ha demostrado que el fluido absorbente va desde una forma predominantemente de hidróxido hasta una forma predominantemente de carbonato, y finalmente una forma de bicarbonato. En términos del consumo energético termodinámico del procedimiento, parece que una realización del procedimiento opera a la menor energía de entrada total (es decir, el consumo energético de electrolisis más reducido) cuando la proporción de sodio con respecto a carbono es mínima; por ejemplo 1:1, como en el caso de bicarbonato. Algunas realizaciones implican la separación en dos procedimientos principales (es decir, la formación de carbonato a partir de hidróxido y la formación de bicarbonato a partir de carbonato), ambos para los fines de estudio y la optimización del procedimiento individual, por medio del uso de un sistema que contiene tanto una unidad generadora de bicarbonato como una unidad generadora de carbonato. Se ha comprobado que dichas unidades llevan la proporción de sodio con respecto a carbono a 1:1 o para producir más que 95 % de bicarbonato bajo determinadas condiciones controlables. Cuando se pretende la optimización a un volumen mínimo de reactor y conversiones elevadas hasta bicarbonato, un par de columnas de burbujeo consiguen ambos.

No obstante, existen varias formas de optimización. Por ejemplo, el consumo energético más reducido o la penalización energética más reducida en la etapa de absorción/conversión constituye una consideración importante, y la optimización de esa condición presenta una realización de procedimiento diferente; concretamente, el uso de una columna generadora de bicarbonato que presenta una disminución de presión muy pequeña (resistencia) frente al flujo de gas, reduce drásticamente la energía que se requiere para comprimir (por medio de un dispositivo de soplado u otro dispositivo parásito eléctrica) el gas de combustión a través del dispositivo. Algunas realizaciones emplean una columna generadora de bicarbonato que se humedece y se rellena, pero que contiene un nivel de líquido esencialmente cero. Dichas realizaciones se pueden emparejar con una columna generadora de carbonato líquido, se pueden emparejar de forma similar con una columna generadora de carbonato rellena/humedecida, o se pueden combinar en un diseño sencillo de "uni-columna", en el cual se convierte el hidróxido en carbonato, al tiempo que se produce parcialmente el descenso a través de la columna, y posteriormente "acabar" en un bicarbonato en el momento en el que se produce la salida de la columna. Cada uno de estos diseños de columna diferentes tiende a optimizar un parámetro diferente:

- 35 (1) columna de burbujeo doble: la más eficaz sobre la base de conversión/volumen; puede conseguir 95 %+ de conversión a bicarbonato sin un tratamiento posterior de reciclaje/separación;
- (2) columna de bicarbonato rellena/humedecida con un generador de carbonato líquido: más eficaz sobre la base eléctrica/tonelada de CO_2 absorbido.
- (3) columnas dobles rellenas/humectadas: baja resistencia, baja optimización eléctrica; y
- (4) diseños de uni-columna: el menor número de recipientes.

40 Dependiendo del % de eliminación de CO_2 pretendido y de otros parámetros de diseño clave para un diseño específico de planta (% de $\text{SO}_x + \text{NO}_x$ por CO_2 , espacio, coste, etc.), entonces cada uno de los diseños o combinaciones de los anteriores en diferentes órdenes y configuraciones pueden ser realizaciones preferidas.

X. Electrolisis de Sulfato

45 Se puede llevar a cabo el procedimiento para la producción del absorbente por medio de la electrolisis de salmuera y por medio de la electrolisis de sulfato. Las realizaciones de electrolisis de sulfato contienen un número de reacciones química y electroquímicas. Y mientras que la producción de sosa cáustica constituye el motivo fundamental de que estos procedimientos se lleven a cabo, los co-productos consisten en hidrógeno (H_2), oxígeno (O_2) y ácido clorhídrico (HCl). La electrolisis de sulfato es fundamentalmente más eficaz en cuanto a energía eléctrica que la electrolisis de salmuera simplemente porque una gran cantidad de la energía requerida se puede obtener a partir del calor de desecho de los gases de combustión en lugar de a través del consumo eléctrico de la etapa de electrolisis. En la electrolisis de salmuera es fundamental bajar el límite a los requisitos de voltaje, con el fin de producir la sosa cáustica, y este límite se encuentra próximo a 2,15 V. En la electrolisis de sulfato en la que no se suprime el gas de hidrógeno, el límite inferior fundamental se encuentra próximo a 1,6 V y casi igual a la energía termodinámica eficaz presente en el gas de hidrógeno producido. De manera secundaria, la liberación de oxígeno puro da acceso al contenido energético de ese hidrógeno de manera más directa. En la electrolisis de sulfato en la que se suprime el gas de hidrógeno, el límite inferior fundamental puede encontrarse cerca de 0,7 V. Esto constituye un enorme ahorro de la energía necesaria para llevar a cabo estas reacciones y permitir la captura de dióxido de carbono.

Esto produce directamente ácido clorhídrico a través de la ecuación de reacción:



en lugar de directamente, como en la electrolisis de salmuera y como se ha descrito anteriormente. El HCl es más fácil de transportar que el gas de cloro, es altamente apreciado como reaccionante químico de reserva y no requiere energía de compresión con el fin de ser suministrado al mercado.

El ácido clorhídrico se evapora con parte de agua a medida que el calor del gas de combustión hace avanzar la reacción, dejando sulfato de sodio y ácido sulfúrico en la mezcla antes de la electrolisis. La transición química que tiene lugar durante la etapa de electrolisis en la etapa electro-química se muestra en la siguiente ecuación:



El sulfato es reciclado de nuevo a la etapa inicial (transformación de sal) del ánodo, se produce sosa cáustica y es suministrada al gas de combustión manipulando justo como en el caso de la electrolisis de salmuera, y se liberan hidrógeno y oxígeno en una proporción estequiométrica.

El lector experto reconocerá de forma inmediata que los co-productos de HCl, H₂ y O₂ ya han sido comentados en el presente documento. Las realizaciones que usan electrolisis de sulfato emplean las mismas etapas posteriores que se han descrito anteriormente, y pueden utilizar los mismos procedimientos de cálculo en el presente documento a la hora de optimizar el presente procedimiento con respecto a coste, consumo eléctrica y eficacia energética.

Otra realización de la electrolisis de sulfato toma el oxígeno liberado en el ánodo y alimenta este oxígeno en un electrodo de difusión de gas en el cátodo, evitando de este modo la producción de hidrógeno y ahorrando grandes cantidades eléctrica de electrolisis por medio de esta supresión. El producto resultante de este procedimiento es únicamente ácido clorhídrico como subproducto apto para comercialización y sosa cáustica usada para absorber el dióxido de carbono de la corriente de gases de combustión.

Ejemplos

Ejemplo 1

Diseño de un reactor de columna de burbujeo de CO₂/NaOH por procedimientos gráficos

En el reactor de columna de burbujeo diseñado para este ejemplo, hay cuatro corrientes de flujo primarias, en particular:

(1) El líquido que fluye en el interior del fluido de la columna de burbujeo con un caudal volumétrico dado (VI = volumen cúbico de fluido por unidad de tiempo); en el caso elegido, el caudal volumétrico entrante iguala al caudal volumétrico saliente. Por lo tanto, ambos son VI). En este ejemplo, VI = 0,001 m³/s.

(2) Vg0 = caudal volumétrico entrante de gas, que se absorberá parcial o totalmente por el fluido absorbente. En este ejemplo, Vg0 = 0,05 m³/s.

(3) Vg = caudal volumétrico de gas emitido. En este ejemplo, Vg = 0,02 m³/s.

Se diseñó un reactor de columna de burbujeo limitado por las condiciones anteriores. El sesenta por ciento del CO₂ entrante en un gas de salida debía retirarse mediante el burbujeo a través de una solución de hidróxido sódico concentrado. Esta reacción está limitada por la transferencia de masa. El objetivo del ejemplo fue calcular el tamaño del reactor (altura y diámetro) necesario para retirar el 99,9% del dióxido de carbono. P = 2 atm, T = 298K. Usando los datos gráficos disponibles en la Figura 8, este ejemplo describe el diseño de un reactor alto (2,36 m) y un reactor corto (0,41 m). La **Figura 8** es un gráfico que muestra el porcentaje de absorción de CO₂ del CO₂ en una columna de burbujeo frente a la profundidad del fluido y frente a la velocidad interfacial de gas a bajas velocidades interfaciales (Schumpe *et al.*, 1979).

Solución de columna de 2,36 m de altura

La conversión se aproxima al 100% a una velocidad superficial (Ug0) de aproximadamente 0,04 m/s. Esta velocidad está en el intervalo del flujo de burbujeo (en las soluciones de tipo acuoso este valor es de aproximadamente 0,05 m/s). Conociendo las necesidades de flujo de gas volumétrico (Vg0), se calculó el diámetro de la columna:

$$Ac = Vg0 / Ug0 = 0,05/0,04 = 1,25 \text{ m}^2$$

$$Dc = 2\sqrt{Ac/\pi} = 2\sqrt{1,25/\pi} = 1,26 \text{ m}$$

Por lo tanto, una conversión de un 99% del 60% de CO₂ entrante requiere una columna de 2,36 m de altura, 1,25 m² de área, que tiene un diámetro de 1,26 m y un volumen total de 2,95 m³.

Solución de columna de 0,41 m de altura

La conversión en una columna de 0,41 m de altura requiere una velocidad de gas superficial de aproximadamente 0,02 m/s. De forma similar a lo indicado anteriormente:

$$Ac = Vg0 / Ug0 = 0,05/0,02 = 2,50 \text{ m}^2$$

$$Dc = 2\sqrt{Ac/\pi} = 2\sqrt{2,5/\pi} = 1,78 \text{ m}$$

- 5 Por lo tanto, una conversión de un 99% del 60% de CO₂ entrante requiere una columna de 0,41 m de altura, 2,50 m² de área, que tiene un diámetro de 1,78 m y un volumen total de 1,03 m³.

En resumen, mediante este ejemplo se demuestra que las columnas más cortas son más eficaces en una base de cálculo por volumen para retirar dióxido de carbono de un gas de salida; para este ejemplo, en un factor de 3. Por lo tanto, para realizaciones preferentes de la presente invención o descritas en el presente documento, el diseño se dirige a reactores de etapas cortas y/o etapas múltiples compuestas de etapas cortas.

Ejemplo 2

Diseño de columna de burbujeo de CO₂/NaOH mediante la solución del coeficiente de transferencia de masa

El objetivo de este ejemplo fue determinar el coeficiente de transferencia de masa, kLa (mol/s/volumen), a partir de la concentración teórica. A partir de este ejemplo se determinó que este procedimiento correlativo puede conducir de forma potencial a resultados no concluyentes, es decir, en este ejemplo destaca la dificultad para predecir resultados reales a partir de la teoría debido a la indeterminación en la medida de algunos de los parámetros críticos. Por lo tanto, sólo el escalado experimental puede determinar de forma concluyente el resultado de una unidad de descarbonatación grande.

Las siguientes ecuaciones para retención de gas (εg) y transferencia molar (kLa) son a partir de las correlaciones de Akita y Yoshida (1973), y son válidas para los sistemas de dióxido de carbono y agua con alturas y diámetros de columna relativamente grandes (es decir, $> 0,1$ m):

Retención de gas

$$\frac{\varepsilon g}{(1 - \varepsilon g)^4} = C * [g * CC2 * \rho L / \sigma]^{1/8} * [g * CC2 / vL]^{1/12} * [\mu g / \sqrt{g} * CC]$$

y

Coeficiente de transferencia de masa

$$kLa \text{ (1 / segundo)} = [Cco2 * CCo2 - h20 / CC2] * [vL / CCo2 - h20]^{0,2} * [g * CC2 * \rho L / \sigma]^{0,62} * [g * CC3 / vL] * \varepsilon^{11}$$

Donde

εg = factor de retención de gas
 $Cco2$ = concentración de CO₂ en el gas de salida
 Dc = diámetro de la columna
 vL = 0,0001 m²/s
 σ = 1cP = 0,1 Pa * s
 ρL = 998 kg/ m³

y puesto que $CCo2-h20P = 1,661 \text{ m}^2\text{Pa/s}$,

entonces, $CCo2-HO = 1,661/5,067*10(5) = 3,278*10(-6)\text{m}^2(\text{s})$

La fuerza actuante es la diferencia entre la concentración en equilibrio del dióxido de carbono ($Cco2^*$) y la concentración real de dióxido de carbono de la fase líquida ($Cco2$), que en este ejemplo se supone que es cero; es decir, el hidróxido sódico presente neutraliza instantáneamente al "ácido" dióxido de carbono acuoso. Por lo tanto, la velocidad de transferencia molar por volumen de reactor puede escribirse como:

$$Nco2 = kLa * [Cco2^* - Cco2] = kLa (Cco2^*)$$

Velocidad de transferencia molar necesaria para retirar el 99,9% del dióxido de carbono en el gas de salida. Se supone que el CO₂ es un gas ideal en las condiciones de la columna:

Volumen cúbico/s:

$$V_{g0} = 0,05 \text{ m}^3/\text{s} \therefore V_{co2} = 0,6 * V_{g0} = 0,03 \text{ m}^3/\text{s}$$

Mol/s:

$$V_{co2} * P / RT = [0,03 \text{ m}^3/\text{s} * 5 \text{ atm}] /$$

$$5 \quad [0,082 \text{ m}^3 \text{ atm} / \text{kmol K} * 298] * 1000 \text{ g mmol} / 1 \text{ kmol} = 6,14 \text{ mol/s}$$

$$N_{co2} (\text{mol/s}) = 0,999 (\text{moles de CO}_2 \text{ retirados/moles de CO}_2 \text{ entrantes}) * 6,14 \text{ mol/s} = 6,13 \text{ mol/s}$$

Otras Propiedades del Fluido Necesarias para la Correlación del Modelo.

Estableciendo la velocidad superficial inicial en el límite de flujo de burbujeo ($V_{g0} = 0,05 \text{ m/s}$), el área y el diámetro de la columna se calculó:

$$10 \quad A_c = V_{g0} / U_{g0} = 0,05 / 0,05 = 1,0 \text{ m}^2$$

$$D_c = 2\sqrt{A_c/\pi} = 2\sqrt{1,0/\pi} = 1,13 \text{ m}$$

Para las reacciones de retención en fase gaseosa este ejemplo establece $C = 0,2$ y supone que la velocidad superficial (U_g) es el promedio de las velocidades de entrada y salida; $U_g = 0,035 \text{ m/s}$ = promedio ($0,05 \text{ m/s}$, $0,02 \text{ m/s}$) y usando un solucionador de ecuaciones, se encontró que $\varepsilon_g = 0,055$.

15 A continuación, la constante de velocidad de transferencia molar se resolvió para:

$$kLa (1/s) = \frac{0,6 * 3,278 * 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}}{[0,6 \text{ m}]^2} * \frac{0,0001 \text{ m}^2/\text{s}}{3,378 * 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}} * \left[\frac{9,8 \text{ m/s}^2 * (0,6 \text{ m})^2 * 998 \text{ kg/m}^3}{0,0696 \text{ kg/s}^2} \right] *$$

$$\left[\frac{(9,8 \text{ m/s}^2) * (0,6 \text{ m})^3}{0,0001 \text{ m}^2/\text{s}^2} \right] * (0,055)^{1,1} = 0,386 /s$$

$$kLa = 0,386/s$$

Volviendo de nuevo a la ecuación de la fuerza impulsora, el volumen del reactor (V) se resolvió para:

$$20 \quad V = N_{co2} / [(kLa) (C_{co2}^*)] = 6,13 \text{ mol/s} / (0,386 / s * (103,6 \text{ mol/m}^3)) = 0,15 \text{ m}^3$$

y

$$H_c = 0,15 \text{ m}^3 / 1 \text{ m}^2 = 0,15 \text{ M}$$

Por lo tanto, las dimensiones de la columna de burbujeo son $CC = 1,13 \text{ m}$ y $H_c = 0,15 \text{ m}$, dando como resultado una diferencia significativa de los resultados reales en las columnas de burbujeo reales.

25 Diversas suposiciones pueden explicar la diferencia en los modelos de correlación (que se consideran los mejores modelos de este comportamiento) y los resultados reales:

(1) Se supuso que el hidróxido de sodio tiene las propiedades del agua (densidad, tensión superficial, etc.); y

30 (2) La concentración de CO_2 en la solución podría no estar bien caracterizada como cero; éste es el operando más probable; por ejemplo, si la concentración eficaz de CO_2 no es cero, entonces la fuerza impulsora es menor y se necesitaría una columna más alta.

Debe observarse también que esta correlación teórica sufre bajo una condición de que también es su fortaleza: debido a que términos tales como ($v_L = 0,001 \text{ m}^2/\text{s}$) a menudo se elevan al cuadrado en el denominador, pequeñas variaciones en estos números producen efectos gigantescos. Este tipo de concentración teórica es bueno para un ajuste de curvas *expost-facto*, pero no es un buen predictor de la transferencia de masa con fines de diseño. Adicionalmente, hay efectos sorprendentes del flujo de fluidos sobre la velocidad de absorción/conversión de CO_2 , tal como indican los diseños a escalas diferentes y progresivas.

Ejemplo 3

Diseño de una columna de burbujeo de CO_2/NaOH (profundidad) a partir de datos experimentales

40 Obsérvese que la dependencia de ciertas realizaciones de la presente invención o descritas en el presente documento con la "teoría de la eficacia de las etapas cortas" descrita en el presente documento (para una distancia

de contacto gas-líquido de 3 m o menor, o una altura de la etapa de fluido, para conseguir una absorción > 90%) se confirma mediante dos técnicas de cálculo diferentes que son consistentes con el diseño de ingeniería química practicado. Sin embargo, en ciertos casos (como se ha indicado anteriormente) se han realizado ciertas suposiciones de simplificación en estos cálculos de diseño, así que la verificación experimental se indicó y realizó con los resultados mostrados en las **Figuras 2B y 2C** (explicadas con mayor detalle a continuación).

Cada uno de estos ensayos de procesamiento obtuvieron una determinada absorción de CO₂ sobre una determinada distancia de contacto gas líquido (en concreto la altura del fluido en los casos de columna de burbujeo abierta, sin relleno); por ejemplo, una absorción del 20% a través de 30 cm de fluido.

Si a continuación el gas se hacía pasar a través de una segunda columna del mismo diseño y estado de condiciones, se producía de nuevo la misma absorción; es decir, se absorbería de nuevo un 20% del 80% restante del CO₂ inicial. Esta relación se atenúa finalmente; sin embargo, dadas las características altamente absorbentes del fluido absorbente, y la tendencia de la quimisorción a persistir con una fuerte absorción incluso del CO₂ diluido en el gas de salida, este efecto se ignora para este ejemplo y se efectúa un diseño del 90% de retirada.

Puede verse que los pasos adicionales del fluido a través del fluido de absorción reducirían de nuevo el CO₂ restante en un 20%, etc. hasta que se han realizado los pasos suficientes para conseguir el nivel de absorción deseado (en este caso el 90%).

Esto da como resultado el diseño de un "número de etapas base" que determinará la profundidad del fluido (en múltiples etapas de profundidad de 30 cm de altura) que se requiere para conseguir un 90%. Suponiendo que cada fase absorbe el mismo % de CO₂/distancia que la anterior, se obtuvieron los resultados de las **Figuras 2B y 2C** y se representan gráficamente en las **Figuras 2D y 2E**.

La **Figura 2A** muestra un aparato para observar las características primarias de una realización de la porción de descarbonatación. El aparato de la **Figura 2A** (o uno con un efecto similar) se puede operar de acuerdo con el procedimiento indicado a continuación:

(1) La Unidad de Carbonatación 801 se carga con NaOH con una carga de ensayo (por ejemplo, NaOH 1 M en agua a 25 °C) a una profundidad de 30 cm, con o sin relleno.

(2) El gas de salida, simulado o real, en este caso, para un escape de gas de salida típico de carbón quemado (16% de CO₂, 84% de N₂, SOX/NOX < 1% o en relaciones naturales en ppm) se introduce en la Unidad de Carbonatación 801, se rocía de forma eficaz en una columna sin relleno, se rocía de forma eficaz o se distribuye en columnas de relleno, se desplaza a través del fluido y se ventila. El gas está a 25 °C, el flujo de CO₂ es 2 l/min con otros gases mezclados proporcionalmente, que fluyen hacia arriba a través de una columna circular con un diámetro de 10,16 cm; las presiones del sistema pueden ser de 1 atm, 6,89 kPa o inferiores.

(3) Puede observarse mediante la medición de la concentración del CO₂ entrante (por muestreo de cromatografía de gases, por ejemplo, o con la medida en línea de la concentración de CO₂) que el CO₂ se está absorbiendo por el fluido, que las temperaturas están aumentando (reacción exotérmica) y que el muestreo de ensayos de líquidos mostrará la presencia de un equilibrio de carbonato/bicarbonato/hidróxido, indicando que no sólo se está produciendo la absorción de CO₂, sino que está transcurriendo su conversión en la forma de carbonato o bicarbonato. La experiencia operativa práctica indica que estos "puntos de transición" clave existen en los equilibrios de pH:

a. A pH ≤ 8,3, se favorece la formación del bicarbonato.

b. A pH ≥ 10, se favorece la formación del carbonato.

(4) La absorción/conversión para la reacción de carbonato transcurre fuertemente y exotérmicamente hasta que, dada la dinámica de flujo del gas, a cualquier velocidad a la que el CO₂ se absorba/convierta, la fase exotérmica de la reacción termina, primero se estabiliza la temperatura y a continuación disminuye, y la capacidad de absorción de la fluido, que disminuye a medida que la concentración del ion OH disminuye, de hecho se hace cero en este punto. El pH generalmente se aproxima a valores cercanos a 8,3 o en sus proximidades cuando los niveles de absorción empiezan a disminuir; a pH > 8,3, la absorción es relativamente fuerte.

(5) El fluido se transfiere a la Columna de Bicarbonatación 803, y el gas de salida se introduce de nuevo al fluido. La absorción de CO₂ ha cesado y en algunos casos, mostrará ser negativa (el fluido cede parte del CO₂ al flujo de gas que se desplaza a través de él). La temperatura del fluido continúa disminuyendo, debido en parte a alguna evaporación fortuita a la corriente de gas migrante, aunque también debido a la reacción de bicarbonatación que está teniendo lugar entre el carbonato sódico formado previamente y el CO₂ "huérfano" restante que está disuelto en el fluido.

(6) El equilibrio continúa para desplazarse hacia el bicarbonato, y se pueden conseguir las optimizaciones de la concentración de hidróxido de partida, de las temperaturas, presiones, caudales y velocidades, tortuosidades, etc., del fluido y del gas, incluso hasta el punto de producir bicarbonato puro (> 99%).

Las **Figuras 2B y 2C** representan los resultados de varias series de ensayo realizadas con una carga cargada (se

puso una concentración específica de NaOH en un sistema de descarbonatación como se muestra en la **Figura 2A**). Se demuestran varios puntos clave mediante los datos en las **Figuras 2B y 2C**:

(1) Las condiciones pueden modificarse lo suficiente para formar de forma reproducible carbonato puro (ensayos 4 y 14), o bicarbonato puro (ensayos 28 y 32) y se pueden modular para conseguir diversos resultados (o "proporciones de iones" entre los extremos de 1,0 - 2,0).

(2) Se descubrió que las dimensiones del reactor que se obtuvieron como resultado de este estudio, en todos los casos con una absorción significativa, que estaban en las distancias de contacto gas líquido generalmente menores de 3 m son suficientes para conseguir un 90% de absorción en los gases de entrada. Por tanto, las etapas cortas de baja resistencia se muestran como diseños para conseguir altas velocidades de absorción consistentes con los límites de la eficacia termodinámica. En otras palabras, el procedimiento físico de retirada de CO₂ opera a unos niveles de absorción que aparentemente satisfacen o superan la eficacia termodinámica del sistema. Tales velocidades altas de absorción (gas de entrada, gas de salida) no afectan a la energía y, por lo tanto, a la producción de CO₂. Por lo tanto, para evitar confusiones es importante mantener las velocidades de absorción de CO₂ (desde el fluido) y la eficacia termodinámica de la planta como dos medidas claramente diferentes.

Los resultados de las **Figuras 2B y 2C** (absorción de CO₂ por el fluido) y la proporción de iones en el producto (1,0 = bicarbonato, 2,0 = carbonato) se representan en las **Figuras 2D y 2E**. Se deducen varias conclusiones importantes a partir de las **Figuras 2B y 2C**:

(1) Se observan velocidades de absorción instantánea tan altas como el 98% en una sola fase de absorción de CO₂ entrante.

a. Se produjo bicarbonato puro (NaHCO₃) en solución en unas condiciones que absorbían un 25% del CO₂ entrante en un contactor gas-líquido de columna de burbujeo de una sola etapa con una profundidad de 0,30 m de profundidad de fluido/distancia de contacto gas-líquido. Extrapolando a un absorción del 90%, es suficiente una distancia de contacto de 3 metros para absorber el 90% de CO₂ entrante.

b. Se produjo carbonato puro (Na₂CO₃) en solución en unas condiciones que absorbían un 70% del CO₂ entrante en un contactor de gas-líquido de columna de burbujeo de una sola fase con una profundidad de 0,30 m de profundidad de fluido/distancia de contacto gas-líquido. Extrapolando a una absorción del 90%, es suficiente una distancia de contacto menor de 2 metros para absorber el 90% del CO₂ entrante.

c. Diversos valores de la absorción frente a las proporciones del ión carbonato en los productos indican que existe un continuo de soluciones entre estos extremos.

(2) El fluido absorbente conserva sus características de absorción durante períodos de tiempo industrialmente valiosos (por ejemplo, de 15 a 240 minutos en estos ejemplos).

(3) Las variables de entrada del reactor (concentración, temperatura, presión, caudal de gas, tiempo de contacto, etc.) se pueden modular para producir bicarbonato puro, carbonato puro o cualquier mezcla intermedia.

(4) El uso de estos resultados de laboratorio para diseñar un reactor de CO₂ del 90% da como resultado soluciones de distancia de contacto líquido gas menores de 3 m (por ejemplo, de forma aproximada la profundidad de fluido, la altura de columna) y de 1 m en numerosos procedimientos valiosos desde el punto de vista industrial.

Ejemplo 4

Análisis de LVE para diversas condiciones químicas

La **Figura 5** es un gráfico que muestra las líneas operativas de electrólisis de soluciones salinas a bajo voltaje para varias condiciones químicas. Representa algunos resultados experimentales típicos, en los que se opera una célula de membrana cloroalcalina en condiciones no estándar, en concreto:

(1) se ajusta el pH del fluido del anolito (solución salina protonada) mediante la adición en ciclo cerrado a pH controlado de HCl (ácido clorhídrico en agua) a un pH de 1,0, 2,5, y 5,0;

(2) se mantiene la temperatura del fluido de anolito en un punto establecido, por calefacción con circuitos de fluido de ciclo cerrado mediante calentadores eléctricos; y

(3) se modula el voltaje para cada condición de fluido/protonación/temperatura, con la corriente obtenida por una célula cloroalcalina de 0,01 m² registrada.

En la **Figura 5**, se observa el conjunto de datos experimentales de ejemplo, que representa el voltaje experimental real frente a la corriente (traducible en intensidades de corriente, kA/m², como se indica en el gráfico) para una célula electrolítica de 0,01 m², separación de 13 mm, operando a diversas combinaciones de temperatura y grado de protonación del fluido salino de anolito (controlado en estas series experimentales mediante un controlador de pH de ciclo cerrado de adición de HCl (1) al ciclo salino).

Obsérvese lo siguiente al respecto de estos resultados típicos de la **Figura 5**:

(1) A voltajes elevados (5 V) tales como los que se usan normalmente en el uso cloroalcalino de dichas células, se consigue la máxima corriente (y por lo tanto, para una célula determinada, la máxima densidad de corriente).

(2) Una solución salina a temperatura mayor y a un mismo pH tiene una densidad de corriente superior para un voltaje determinado.

(3) Una solución salina a pH menor tiene una densidad de corriente superior para un voltaje determinado comparado con una solución salina a un pH mayor.

(4) Se pueden optimizar estas tendencias generales (temperatura mayor, concentración ácida mayor) mediante técnicas estándar de diseño de experimentos en cada diseño geométrico/de componentes de una célula electroquímica individual para producir el valor óptimo (kA / m²V) para esa célula. La experimentación similar en cualquier célula cloroalcalina con una presión operativa incrementada dará como resultado concluyente que la presión operativa incrementada también aumenta el valor (kA / m²V).

(5) La pendiente de las líneas ($\Delta V / \Delta A$) es grande inicialmente, con caídas de voltaje relativamente grandes que se producen con caídas relativamente bajas en la corriente/densidad de corriente; sin embargo, después de alcanzar un punto de inflexión (a aproximadamente 2,5V, 10 A / 0,01 m²) las reducciones adicionales en el voltaje dan como resultado reducciones más extremas en la corriente y por lo tanto en la densidad de corriente.

(6) Este punto de inflexión y sus inmediaciones de las condiciones operativas representa la solución de compromiso óptima del voltaje frente a la densidad de corriente en un sentido económico de eficacia. La optimización estándar de diseño de experimentos puede conseguir las condiciones óptimas de voltaje bajo para cualquier realización de célula física.

(7) En el contexto de este ejemplo solo, con un pH de 1,0 a 90 °C la condición del anolito tiene unas características de corriente/voltaje superiores y por lo tanto es la línea operativa óptima representada entre estas diversas líneas operativas demostradas.

(8) El inconveniente primario de la electrólisis de voltaje bajo es que le acompaña un descenso en la densidad de corriente; los valores de kA / m² disminuyen cuando disminuye el voltaje. Dado que el sistema debe producir la misma cantidad de iones Na⁺ para absorber la misma cantidad de dióxido de carbono, el área en m² de las superficies de la membrana se debe incrementar de forma proporcional; por ejemplo, si la densidad de corriente cae un 50%, será necesaria un área de membrana dos veces mayor para producir suficiente fluido absorbente. Esto tiene un efecto grave en el coste de la planta, ya que una planta cloroalcalina tiene unos costes que son casi proporcionales al área de la membrana. La electrólisis de voltaje bajo ofrece varias ventajas que, en algunas realizaciones, pueden permitir la optimización a lo largo de líneas de voltaje bajo que compensan de forma considerable o totalmente la desventaja de la necesidad de un área grande. En concreto, se puede beneficiar de la duración de las membranas y los componentes de las células electrolíticas salinas que operan en condiciones operativas más benignas/menos energéticas que pueden extender la vida de la célula y/o la membrana. El diseño de forma específica de condiciones de voltaje bajo puede conseguir la capacidad de relajar determinados materiales y utilizar criterios que no son esenciales en realizaciones que emplean el voltaje bajo. Algunas de estas libertades en los grados de diseño pueden dar como resultado células de bajo coste que absorben parcial o totalmente el coste incremental de la membrana de la célula en que se incurre originalmente debido a la operación con voltaje bajo/densidad de corriente baja. De estas y de otras muchas maneras, los sistemas LVE, aunque requieren áreas de membrana más grandes que las células cloroalcalinas estándar para la producción de la misma cantidad de NaOH, pueden suavizar total o parcialmente algunos de los costes adicionales y de los gastos operativos.

(9) La solución de compromiso entre los beneficios (voltaje menor y por tanto menor potencia) y los perjuicios (área mayor y degradación de la densidad de corriente) se puede optimizar mediante la técnica descrita en el Ejemplo 7. Para la línea operativa de 1,0 / 90 °C representada en la Figura 5 (que para esta pequeña combinación de ejemplos es la característica V/I superior para la operación LVE), se puede calcular un V_{optlve} y, a partir de la relación anterior, se puede obtener el I_{optlve}. Por lo tanto, para un determinado diseño geométrico de una célula electrolítica, se pueden establecer condiciones de temperatura, presión, concentración salina, grado de protonación, elección de la membrana, etc. para producir una curva o línea operativa V/I superior, y a continuación se puede calcular el punto óptimo en dicha curva mediante el procedimiento del Ejemplo 7. En este caso, el V_{optlve} es 2,88 V y la densidad de corriente I_{optlve} es 1,04 kA/m².

(10) En el Ejemplo 7, la corriente en el V_{opt} = 2,88 V es de aproximadamente 5 A en los casos de protonación ligera y/o temperatura baja. En este preciso ejemplo, esa corriente (y por lo tanto la densidad de corriente) fue más del doble, 10,4 A.

(11) Se pueden optimizar de forma similar la protonación de la solución salina, la temperatura, la presión, la concentración, la disposición geométrica de los componentes de la célula, los campos eléctricos y las condiciones adicionales para producir una medida de (kA / m²V) superior, pero la protonación incrementa por sí misma la cantidad estequiométrica de hidrógeno coproducido, incrementando de ese modo la restitución eléctrica del sistema. Es importante observar que se puede conseguir la optimización para la absorción/conversión de CO₂ a las menores energías mediante la optimización tanto de los valores de (kA / m²V) del sistema, que disminuyen la energía necesaria para fabricar el fluido absorbente, pero que

optimizan de forma simultánea el hidrógeno disponible para la recuperación eléctrica (y entonces optimizan la eficacia mediante la que se recupera la energía de hidrógeno disponible), como la energía completa del procedimiento que se puede optimizar a su potencial más bajo, para una determinada célula electroquímica física de un diseño específico.

(12) Dado que las realizaciones pueden absorber CO₂ de forma efectiva en hidróxidos extremadamente diluidos (se ha demostrado para concentraciones de 0,2 M e inferiores) comparado con la concentración de hidróxido que se produce normalmente en la fabricación cloroalcalina (típicamente del 33-35% en peso, concentradas adicionalmente después mediante la evaporación de vapor), el diseño de las células cloroalcalinas para operaciones a baja concentración (así como para operación a bajo voltaje) proporciona nuevos grados de libertad para la optimización del diseño en estas condiciones no estándar.

Las realizaciones de la presente invención o descritas en el presente documento son incapaces de violar la Segunda Ley de la Termodinámica produciendo más energía de hidrógeno que la energía consumida en producir dicho hidrógeno. Esto pone un límite al voltaje mínimo que se puede aplicar en la célula electroquímica. Asumiendo una eficacia del 100% en el retorno de hidrógeno, y usando un contenido eléctrica de 39000 kw-h/t de H₂ (valor de referencia EIA), obtendríamos como resultado un voltaje mínimo de 1,55 V para la electrólisis salina. Un experto en la materia puede, para cualquier sistema con una determinada eficacia de hidrógeno/retorno eléctrico y un valor determinado para el contenido eléctrica del sistema, calcular un voltaje mínimo asequible para dicho sistema.

En la práctica, las ineficacias termodinámicas (que incluyen pero no se limitan a, pérdidas I²R, ineficacia de corriente en la célula, pérdidas de calor de desecho, etc.), y la necesidad de operar a un voltaje ligeramente superior, aumentan el voltaje mínimo alcanzable para una determinada célula. Las cifras anteriores varían ligeramente dependiendo del valor de "a", la relación de protonación, como también varía la cantidad de hidrógeno disponible para la recuperación eléctrica.

Dicho esto, la densidad de corriente a voltaje bajo determina la cantidad de área de electrólisis (un buen escalador para el gasto de capital) necesaria para producir una cantidad de sosa cáustica y, a un voltaje mínimo, el área necesaria es extremadamente grande. Por lo tanto, se necesita cierto voltaje sobre el voltaje mínimo para la operación, dependiendo dicha cantidad de la solución de compromiso gasto de capital/eficacia ecológica elegida en el diseño. La eficacia de corriente (el porcentaje de corriente gastada en la fabricación del producto) disminuye a voltaje bajo, dado que optimizar la operación de electrólisis salina a voltaje bajo no es lo mismo que conseguir una condición operativa de voltaje bajo única. Los procedimientos de corriente se diseñan para operar en el régimen LVE (por debajo de 5 V), y el consumo eléctrica a estos voltajes por debajo del 5 V aumenta de forma significativa con respecto a las técnicas tradicionales.

Ejemplo 5

Termodinámica del diseño de una planta a gran escala

Para este ejemplo, se explica un modelo de planta (que incorpora determinadas realizaciones de la presente invención) que exhiben un comportamiento de planta operativa a gran escala y la energía necesaria para extraer una cantidad determinada de CO₂ cuantificada y limitada dentro de unos límites estadísticos mediante diversos medios y procedimientos, incluyendo los siguientes:

(1) La eficacia termodinámica ($\partial\text{CO}_2 / \partial E$) se puede aproximar a $\Delta\text{CO}_2 / \Delta E$ cuando los intervalos de E (energía) son suficientemente cortos.

(2) Se pueden realizar determinadas simplificaciones con respecto al diseño de la planta tal como se representa en la **Figura 9A**, entre ellas:

a. La energía primaria gastada en el procedimiento de electrólisis; se consideran el bombeo, la compresión, los controles, etc. *de minimis* con respecto a las energías gastadas produciendo reactivos (electrólisis) y en la recuperación eléctrica del hidrógeno. Se asume que estos valores son cero o < 0,1% de la potencia consumida en las operaciones de electrólisis.

b. Se pueden representar las energías consumidas en la electrólisis de forma aproximada según la siguiente ecuación:

$$E_{\text{salida}} = V \cdot I \cdot \text{EFF corriente}$$

En la que: V = voltaje de operación de la célula de electrólisis

I = corriente necesaria para producir los productos químicos mediante una semireacción electroquímica, incluyendo la estequiometría mayor de 1:1 causada por la protonación de la solución salina. Se usa en el ejemplo una relación de HCl/NaCl de 0,05 de protonación de iones consumidos en la electrólisis.

EFF corriente = la eficacia de corriente, que define la cantidad de corriente utilizada en la producción real de especies químicas, con el resto perdiéndose en pérdidas I²R, etc. El valor que se usa en el ejemplo es un 97%; cada célula de electrólisis tendrá su propia eficacia de corriente única, que disminuye y varía a lo largo de la vida de la célula.

c. Energía recuperada a partir de la combustión de hidrógeno (mediante cualquier medio,

combustión en una caldera de gas, combustión en una célula de combustible, etc.) como:

$$\text{Entrada} = 39000 \text{ kw-h} / \text{t H}_2 \text{ comprimido} \cdot \text{T H}_2 \cdot \text{EFFcc}$$

En la que: T H₂ = toneladas de hidrógeno producido por el procedimiento que incluyen el hidrógeno producido por una estequiometría mayor que 1:1, causada por la protonación de la solución salina. EFFcc = la eficacia del procedimiento de recuperación de hidrógeno en convertir la energía incipiente del gas hidrógeno en energía de corriente continua. El 60% de la energía de hidrógeno producida se recupera en energía de corriente continua y se usa para alimentar gran parte del procedimiento de electrólisis. Existen varias maneras mediante las que se consigue esta clase de eficacia, que incluyen pero no se limitan a: célula de combustible, turbina de quemado de hidrógeno, mezcla del hidrógeno con combustibles alternativos, tales como el gas natural, y quemado en un mecanismo optimizado para dicha fuente de combustible. Se pueden encontrar en la bibliografía actual eficacias térmicas (a la escala de una planta eléctrica) de las turbinas de hidrógeno de hasta un 70%.

d. Energía devuelta a partir de la recuperación del calor de desecho recuperada a partir del calor de la corriente de entrada del gas de salida. Los gases de entrada calientes se enfrían una vez que han entrado en el procedimiento. En algunas realizaciones, esta refrigeración se consigue mediante la absorción del calor de desecho y la conversión de dicho calor en energía eléctrica de corriente continua, que se puede usar para suplementar/alimentar completamente/sobrealimentar el procedimiento. En este ejemplo, no se incluye la recuperación suplementaria de calor de desecho.

La composición de la planta para este ejemplo incluye un modelo del gas de salida que sale de la planta eléctrica en condiciones operativas normales, como se muestra en la **Figura 9B**. Esto involucra suposiciones significativas con respecto a la composición de los combustibles, la eficacia del procedimiento de combustión en sí mismo, la proporción relativa de elementos en el procedimiento de combustión, etc. Las suposiciones para este ejemplo se representan en la **Figura 9B** y son consistentes con la salida del gas de salida de una planta típica eléctrica alimentada por carbón sub-bituminoso con una velocidad calentamiento de 10000 BTU/kw-h.

Para una determinada salida del gas de salida, existe una necesidad de hidróxido que se puede calcular. Se necesitan varios cálculos en este punto. La proporción de los iones ("proporción de iones" es la relación Na/C en la reacción de absorción/conversión) es la misma que la proporción de los elementos en los productos sólidos formados. En el caso del bicarbonato puro, el número sería 1,0, en el caso de carbonato puro, el número sería 2,0, y para mezclas de bicarbonato y carbonato, el número estaría entre 1,0 y 2,0. El cálculo para la necesidad de sosa cáustica para este ejemplo se representa en la **Figura 9C**. Para el ejemplo representado en la **Figura 9C**, la proporción de iones es 1,0.

Para una determinada necesidad de hidróxido, existe una necesidad de corriente de electrólisis correspondiente, basada en la cantidad de agua, sal, metros cuadrados de superficie de membrana (el escalar para las células electroquímicas de esta clase), y la densidad de corriente (por sí misma una función del diseño, la química, y las condiciones operativas de la célula; aquí se usa el valor de 3 kA/m²). Estos cálculos de la necesidad de electrólisis para este ejemplo se representan en la **Figura 9D**.

Para una determinada cantidad de electrólisis en condiciones de protonación, existe una determinada cantidad de gas hidrógeno producido, que por sí mismo representa una cierta cantidad eléctrica disponible para recuperar, o se usa el hidrógeno de forma química en procedimientos adicionales.

Por una determinada cantidad de gas de salida procesado, existe una determinada energía calorífica de desecho contenida que se puede extraer de él con una determinada eficacia de conversión en energía de corriente continua, y se puede utilizar esa electricidad recuperada para compensar la energía de corriente continua consumida por el procedimiento de electrólisis. El calor de desecho de este ejemplo se representa en la **Figura 9E**, con una eficacia elegida, en este caso, el 25%, un valor que se excede por diversas técnicas de generación de calor de desecho/corriente continua existentes en el campo.

Dados estos componentes individuales de datos de entrada y salida eléctrica, se puede resumir el efecto neto de estas transferencias eléctrica, como en la **Figura 9F**. Aquí, las energías se representan en kw-h como porcentajes de la planta eléctrica base, y se muestra un cálculo de la eficacia ecológica para este ejemplo.

En algunas realizaciones de la presente invención o descritas en el presente documento, se puede emplear una célula de combustible H₂/Cl₂ adicional para quemar los gases de hidrógeno y cloro con el propósito de reciclar el HCl usado para la protonación de la solución salina. En particular, se puede recuperar una cantidad de HCl "super estequiométrica", y en teoría, eliminar la necesidad de añadir al sistema un almacén químico de HCl. En la práctica actual, se debe añadir al sistema de forma periódica una determinada cantidad compensatoria de HCl. La combustión de H₂ con Cl₂ libera más energía que la que se produce en la combustión de H₂/O₂. Sin embargo, el efecto de la presencia de protones adicionales en la electrólisis es catalizar de forma radical la producción de NaOH a voltajes bajos y valores elevados de (kA / m²V) a esos voltajes bajos. Por lo tanto, para cualquier aparato

determinado, se puede realizar una optimización para reciclar una cantidad determinada de H_2/Cl_2 en HCl y para protonar la solución salina entrante con esa cantidad de HCl. Ciertos valores óptimos (que se encuentran normalmente entre $a = 0,05$ y $a = 1,0$ M, o cerca de $pH = 1$ a $90^\circ C$), las pérdidas de la célula de combustible hidrógeno/cloro (que tienen más importancia que la ligera ganancia sobre la oxidación del oxígeno presentada por el cloro) y los beneficios eléctrica de hidróxido (mejor kA / m^2V) serán óptimos de forma simultánea para el sistema completo. Se debería observar que en este ejemplo, sólo se calcula la combustión H_2/O_2 ; la combustión H_2/Cl_2 tiene una ligera ganancia termodinámica gracias a la fortaleza superior de la oxidación del cloro, pero el efecto contrapuesto de la ineficacia térmica hace que sea un efecto ligeramente negativo, pero considerado *de minimis*.

A. Cálculo de la eficacia ecológica

El cálculo de la eficacia ecológica ($\partial CO_2 / \partial E$) y $\Delta CO_2 / \Delta E$ para este ejemplo se consiguió como sigue:

(1) Se supuso que había tres plantas:

- La planta eléctrica base (ejemplificada en el modelo de gas de salida en la **Figura 9B**)
- La planta de absorción/conversión CO_2 (que necesita energía suplementaria para procesar el gas de salida de la planta eléctrica base y devolver una parte de esa energía de la combustión del hidrógeno o de la energía calculada inherente en hidrógeno, si el hidrógeno es el producto final y no se realiza su combustión).
- Una tercera planta eléctrica suplementaria que proporciona la energía necesaria para la planta de absorción/conversión de CO_2 . En este ejemplo, se supone que las características de esta planta eléctrica son idénticas a las planta base.

(2) Se calcularon a continuación los siguientes aspectos relacionados con el CO_2 y la energía gastada en el procesado del 100% de la planta base:

- CO_2 a partir de la planta base (modelo de gas de salida)
- Energía producida por la planta base
- Energía en neta necesaria para el procedimiento de absorción/conversión de CO_2
- Se supone que la energía neta necesaria para la planta eléctrica suplementaria es idéntica a la energía neta necesaria para el procedimiento de absorción/conversión de CO_2 .
- Se supone que el CO_2 producido por la planta suplementaria es proporcional a la energía producida por la planta suplementaria, y con el mismo $\Delta CO_2 / \Delta E$ de la planta base.

(3) Se obtuvieron los siguientes resultados para los cálculos anteriores:

- Planta base - una planta con una velocidad de calentamiento de 10000 produciendo 1 Gw de forma continua durante una base de un año produce 8,76 Bkw-h cada año y produce una base de 7446068 toneladas de CO_2 por año, promediando 1176 kw-h/t CO_2 .
- Planta de absorción/conversión de CO_2 - para los cálculos de este ejemplo ($a = 0,10$, operación a 2,1 V, se produce bicarbonato puro, 15% de la energía de hidrógeno consumida en la comprensión, se excluyen los costes de bombeo/compresión y los beneficios de la recuperación del calor de desecho), se necesitan 3648 Bkw-h para absorber/convertir el 100% de la planta base.
- Planta eléctrica suplementaria - la planta en este ejemplo produce la energía necesaria para la planta de absorción/conversión de CO_2 , 3648 Bkw-h, y produce por sí misma (con la cifra de 1176 Kw-hr/t CO_2 citada anteriormente) un total de 3101209 toneladas de CO_2 que se supone que se emiten a la atmósfera.
- La energía total generada es por lo tanto 12,48 Gw-h. La energía total suministrada es por lo tanto 8,76 Gw-h. El CO_2 total generado es por lo tanto 10,55 Mt. El CO_2 total emitido es por lo tanto 3101 Mt. El 29,1% de la energía total se consume en el procedimiento de absorción/conversión de CO_2 . Se consume el 71,9% del CO_2 total.

Se ilustran varios puntos clave para los cálculos anteriores:

(1) Aritméticamente, se demuestra que se pueden aplicar las siguientes fórmulas:

$$\% \text{ eléctrica consumida} = 1 - \% \text{ de } CO_2 \text{ consumido}$$

$$\% \text{ de } CO_2 \text{ consumido} = 1 - \% \text{ eléctrica consumida}$$

Esto forma una línea, denominada la línea Operativa de Unidad Uno, mostrada en la **Figura 9A**.

(2) Para este ejemplo, ($\partial CO_2 / \partial E$) y $\Delta CO_2 / \Delta E$ son algebraicamente idénticas, en concreto:

$$\Delta CO_2 / \Delta E = (\partial CO_2 / \partial E) = 0,291 / 0,719 = 0,41$$

Se pueden modelizar de forma adicional casos extrapolados adicionales, en cuyo caso, el CO_2 emitido por la planta

eléctrica suplementaria es tratado en sí mismo por otra unidad nº 2 de procedimiento de absorción/conversión de CO₂ de una capacidad correspondientemente menor, y esa unidad nº 2 de absorción/conversión es correspondientemente alimentada por una planta nº 2 eléctrica suplementaria, etc., que da como resultado los resultados como los que se muestran en la Tabla 2 para las cinco primeras series de iteraciones.

5

Tabla 2				
	Producción	Producción de	Cantidad	Suministro eléctrica
Planta eléctrica	de CO ₂ (Mt)	Energía (kw-h)	Absorbida	Necesario
Base	7446068	8760000000	7446068	3648448267
Iteración 2			3101209	1519540497
Iteración 3			1291621	632872705
Iteración 4			537947	263584854
Suplemento			Eficacia ecológica	
Planta eléctrica	de CO ₂	% de E total	% de CO ₂ total	($\partial\text{CO}_2 / \partial E$)
Base	3101209	29%	71%	2,40
Iteración 2	1291621	37%	89%	2,40
Iteración 3	537947	40%	96%	2,40
Iteración 4	224049	41%	98%	2,40

Varios puntos con respecto a la Tabla 2 son importantes para el modelo:

10

(1) Obsérvese que la eficacia del proceso, tanto si se trata del caso base, como si se trata de cualquiera de los casos de iteración sucesivos, produce de forma consistente el mismo valor de ($\partial\text{CO}_2 / \partial E$) para el sistema; este término se considera constante para sistemas que aproximan las restricciones de este modelo y se denomina, para estos propósitos, la eficacia ecológica del procedimiento.

(2) Es claro que el valor de ($\partial\text{CO}_2 / \partial E$) es constante en todas las soluciones, así que se puede derivar una solución en la que el número de iteraciones se supone infinito; es decir, en la que la planta se opera para que consuma el 100% del CO₂ producido por la planta, con el simple recurso de usar la siguiente ecuación:

15

$$1 / (\partial\text{CO}_2 / \partial E) = \% \text{ de la energía de la planta necesario para absorber/capturar el 100\% del CO}_2 \text{ producido}$$

En este caso de ejemplo, este se calcula como un 41,6%.

20

(3) De forma alternativa, es evidente que, cuando el gasto eléctrica neta en la absorción/conversión es cero (se abandona la recuperación eléctrica de desecho), para una determinada condición de procedimiento, el CO₂ absorbido y convertido es de la misma manera cero. Por lo tanto, todas las líneas operativas para las plantas de este tipo intersectan de forma teórica en (0% eléctrica, 0% de CO₂).

(4) Dados dos puntos cualesquiera en un sistema lineal, se pueden construir las soluciones de línea recta de Líneas Operativas que definen las características operativas del procedimiento de Absorción/Conversión de CO₂, mediante los medios siguientes:

25

a. Para cada condición operativa, se cumple una solución del caso base, y el punto resultante de la solución del Caso Único Uno (% eléctrica, % de CO₂) se dibuja en un gráfico de % de CO₂ (eje y) frente al % de Potencia Neta consumida (eje x);

b. Para ese caso, se calcula ($\partial\text{CO}_2 / \partial E$), y en el caso en que y = 100% se soluciona para la coordenada x; y

30

c. Se supone que todas las líneas pasan a través del origen. En sistemas reales, existiría cierto consumo eléctrica (controles, medio ambiente, etc.) e incluso absorción cero, de modo que esto es un caso ideal. En la práctica, estas líneas se curvarían ligeramente y no terminarían en el origen.

(5) De esta manera, se puede crear una familia de líneas operativas para los procedimientos de absorción/conversión de CO₂ de este tipo.

35

(6) En el mismo tipo de gráfico, también se pueden dibujar las tecnologías competidoras y compararlas de forma gráfica, por ejemplo:

a. Una tecnología competidora de absorción de MEA (metil etil amina) consume el 30% de la energía de la planta para conseguir una absorción del 58% del CO₂ emitido antes de que la absorción se introduzca.

b. Adicionalmente, se gasta una cantidad estimada del 15% de la energía de la planta en licuar este CO₂ a través de ciclos extremos de presión y refrigeración (45% eléctrica / 58% de CO₂).

c. Esto demostraría un valor de ($\partial\text{CO}_2 / \partial E$) de 1,24; sin embargo, existe una energía adicional no contemplada necesaria para transportar/inyectar/mantener el CO₂ en un lugar de secuestro.

d. De forma gráfica, se muestra que esta tecnología competidora es menos eficiente que el ejemplo de la planta de absorción/conversión de CO₂ operando el procedimiento que es una realización de la presente invención; es decir, este modelo muestra que la tecnología competidora necesitaría más del 70% de la energía de la planta para eliminar el 100% de su producción de CO₂. Obsérvense los siguientes puntos respecto a la tecnología competidora representados gráficamente en la **Figura 9A** (referencia en el rótulo de gráfico):

i. De acuerdo con las estimaciones de 2005 de EIA, la absorción de CO₂ de una tecnología MEA necesita el 30% de la energía de la planta para absorber el 58% del CO₂ del gas de salida producido. (Obsérvese la posición en el gráfico de la **Figura 9A** (30%, 58%) para absorción - procesamiento sólo.)

ii. Con las mismas estimaciones, la compresión/licuefacción de ese CO₂ consume otro 15% de la energía de la planta, moviendo el punto operativo de dicha planta a (45%, 58%).

iii. No existe una estimación estricta de la energía necesaria para transportar el CO₂ líquido por una tubería u otro dispositivo de transporte, ni para las que conciernen con la cantidad eléctrica necesaria para bombear o inyectar dicho CO₂ en un almacén de carbono de diversas naturalezas, ni para la cantidad eléctrica que sería necesaria para mantener dicho CO₂ en dichos almacenes a perpetuidad. Sin embargo, aunque esas energías adicionales no son estimables, parece razonable suponer que no son cero. Por lo tanto, la eficacia ecológica de dicho dispositivo es lógicamente peor que la solución de compromiso (45% / 58%) en el gasto eléctrica para asegurar un determinado beneficio de reducción de CO₂. Extrapolando esto a un caso de remisión del 100%, la técnica MEA/licuefacción/secuestro consumiría más del 70% de la energía de la planta. Se debería observar que las tecnologías competidoras de absorción típicas no se pueden aproximar al 100% de absorción; es decir, el valor de absorción del 58% de CO₂ era para una planta que procesaba el 100% del gas de salida saliente.

B. Cálculo de los límites de la eficacia ecológica [$\partial\text{CO}_2 / \partial E$] max]

En la práctica, para un determinado sistema que convierte de forma efectiva todo el NaOH producido en NaHCO₃ mediante la absorción de CO₂, el componente eléctrica primario es el kw-h/mol de NaOH. Aunque la energía por mol de NaOH es proporcional tanto al voltaje como a la corriente, la corriente se fija por la estequiometría de la química. De esta manera, la energía gastada por mol de CO₂ se optimiza de forma primaria para conseguir la condición de voltaje más baja que produce hidróxido de forma eficiente.

El voltaje mínimo al que opera un sistema de electrólisis de acuerdo con las realizaciones de la presente invención o descritas en el presente documento (configurado con concentraciones, dimensiones geométricas, caudales, etc., variables) se puede determinar mediante la observación de la densidad de corriente (kA/m²) frente a las características de V del sistema y determinar el voltaje más bajo al que se dispone de una densidad de corriente suficiente que no sea cero para fabricar el producto. Alterar las dimensiones físicas, los dispositivos de generación de campo eléctrico, la geometría de la célula, la composición de los materiales, y las condiciones de proceso para optimizar este valor característico de (kA²/m²V) es un medio primario para optimizar estos sistemas, y las técnicas típicas de diseño de experimentos son útiles para optimizar un procedimiento industrial para una planta física determinada.

Dejando de lado las limitaciones prácticas, existe un límite fundamental que se podrá aplicar a todos los sistemas con una determinada proporción H/Na (proporción de protonación), en concreto:

(1) Ningún dispositivo puede operar para que produzca más energía a través de la recuperación eléctrica del hidrógeno que la que se introduce al sistema de electrólisis. Las personas familiarizadas con los principios de la termodinámica observarán que esto sería una "Violación de la Segunda Ley".

(2) Como resultado de este hecho, se puede encontrar un límite termodinámico fundamental, dada una determinada proporción de H/Na usada en el anolito de consumo:

a. Para este ejemplo, se supone que la proporción H/Na es 0,10.

b. La eficacia de retorno eléctrica de hidrógeno se estableció en un 100%.

c. Se calculó el voltaje más bajo al que la operación se puede realizar, en el que la energía neta consumida por el sistema es cero ("V_{mintheo}") (es decir, el punto donde los costes de electrólisis igualan la eficacia de retorno de hidrógeno supuesta del 100%).

d. En este ejemplo, dicho voltaje bajo es 1,5526 V. Este valor está fuertemente relacionado con la proporción de Na/C, la proporción de H/C, y la eficacia de retorno eléctrica de hidrógeno. En este caso óptimo, Na/C es 1,0 y H/C es 1,0.

e. Siguiendo este cálculo a través de su eficacia ecológica, la solución de Unidad Única es de aproximadamente un 7% eléctrica para una absorción/conversión de CO₂ del 93%.

f. El procesamiento en puntos operativos más eficientes que este mínimo teórico es posible mediante:

- 5 i. Suplementando el consumo eléctrica con la recuperación de calor de desecho; y
- ii. Alimentando el procedimiento de absorción/conversión parcial o totalmente con energía cuya producción no cause emisión de CO₂ (hidroeléctrica, solar, eólica, nuclear, etc.).

De forma similar, suponiendo la eficacia de retorno de hidrógeno ideal, etc. como se ha indicado anteriormente, se calculó el voltaje máximo al que la operación puede ser "ecológica" ("Vmaxeco") (es decir, en el que el procedimiento de absorción/conversión de CO₂ retira más CO₂ que el que produce):

- a. Se establecieron las proporciones de H/Na, de Na/C, y la eficacia eléctrica de retorno de hidrógeno en 1,0, 1,0, y un 100%, respectivamente, como se indicó anteriormente.
- b. Se calculó el voltaje al que la retirada de CO₂ sería de un 50%.
- 15 c. En este ejemplo, la Vmaxeco es 4,457 V. Con este voltaje y esta condición, el procedimiento opera en la línea $\partial\text{CO}_2 = \partial E$, el límite entre la operación ecológicamente beneficiosa y ecológicamente perjudicial.

Por lo tanto, la operación ecológicamente beneficiosa se producirá cuando el sistema de electrólisis opere entre Vmintheo (1,5526 V) y Vmaxeco (4,457 V). Se puede repetir la operación entre estos dos puntos con numerosos sistemas de electrólisis típicos. Se pueden reproducir fácilmente los resultados de laboratorio en o por debajo de 2,1 V mediante la manipulación de la geometría, concentración, temperatura, presión, caudal, etc. de las células electroquímicas diseñadas de esta manera.

C. Efecto de la energía que no produce efecto invernadero en la eficacia ecológica

Cuando se produce la energía suplementaria (la que alimenta el procedimiento) mediante energía que emite gases que no producen efecto invernadero (GHG) (por ejemplo, energía eólica, hidroeléctrica, solar, nuclear, etc.), entonces las emisiones suplementarias de CO₂ son cero, y la eficacia ecológica del procedimiento se mejora enormemente. Para este ejemplo, el término de 3101209 toneladas de CO₂ en la Tabla 2 se elimina junto con todas las interacciones posteriores, etc., dejando este resultado simplificado: todo el CO₂ se absorbe/convierte (7446069 toneladas), y la energía total necesaria es sencillamente la base de 8760000000 más los 3648448267 kw-h necesarios para conseguir el trabajo necesario para absorber/convertir dicha cantidad base de CO₂, necesitando solamente el 29% de la energía total para asegurar el 100% de las emisiones de CO₂ en el procedimiento alimentado por gases que no producen efecto invernadero, comparado con el 41 % de la energía total para asegurar el 100% de las emisiones de CO₂ en el procedimiento alimentado por gases que producen efecto invernadero. Esto significa que las realizaciones de la presente invención o descritas en el presente documento proporcionan un factor de "influencia" cuando el procedimiento se alimenta mediante emisiones de gases que no producen efecto invernadero. Mejor que usar energía de gases que no producen efecto invernadero para desplazar la energía que genera gases que producen efecto invernadero en una base de 1% : 1%, si en lugar de esto se usa la energía de gases que no producen efecto invernadero para alimentar los procedimientos, el 1% de la energía que genera gases que no producen efecto invernadero desplaza entonces la generación de gases de efecto invernadero en un factor multiplicado, incluso en los ejemplos de exceso de la energía que genera gases que producen efecto invernadero descritos en el presente documento. Se pueden prever fácilmente casos en los que, para una determinada nación, estado, o entidad, una determinada proporción eléctrica que genera gases que no producen efecto invernadero, cuando se usa de esta forma magnificada, podría conseguir de forma más eficiente cualquiera objetivo de reducción de CO₂; es decir, se podría utilizar energía "limpia" de una forma altamente influyente para limpiar las emisiones de otras "energías sucias".

Dado que en algunas aplicaciones, se dispone de generación eléctrica que produce gases que no producen efecto invernadero, en ocasiones de forma esporádica (por ejemplo, "granjas" eléctrica solar, energía eólica, etc.), la capacidad de utilizar dicha energía para fabricar grandes cantidades de absorbente durante los periodos de tarifa reducida es extremadamente ventajosa.

Ejemplo 6

Eficacia Ecológica De Diversas Plantas Eléctrica Modeladas

50 La **Figura 10** muestra la eficacia ecológica de varias plantas eléctrica modeladas, y representa diversas condiciones que son los factores primarios para determinar la eficacia ecológica, ($\partial\text{CO}_2 / \partial E$).

Para estos cálculos, se puede concluir de forma general que:

- (1) Formando carbonato sódico y usando condiciones cloroalcalinas estándar, el procedimiento tendría una eficacia ecológica > 1, y aunque dicha operación sería viable económicamente, produce más CO₂ del que absorbe.
- 55 (2) La alteración del equilibrio de productos en favor de la producción de bicarbonato sódico mejora la

eficacia ecológica del procedimiento. En el caso de alterar las condiciones para que se produzca bicarbonato sódico virtualmente puro esta ventaja se optimizaría completamente.

(3) La adopción de la práctica de la electrólisis de bajo voltaje desplaza firmemente el procedimiento hacia una región operativa caracterizada por eficacias ecológicas menores que 1,0 (es decir, procedimientos de absorción y conversión de CO₂ ecológicamente beneficiosos). La optimización de cada emulación física del sistema de electrólisis para una producción eléctrica de hidrógeno óptima y máxima (kA / m²V) conduce a mejoras adicionales en la eficacia ecológica.

(4) Acoplando el procedimiento de absorción/conversión con cualquier número de máquinas disponibles creadas para el propósito de convertir el calor térmico de desecho en electricidad de corriente continua, la inversión eléctrica inicial en la electrólisis de corriente continua y el bombeo de corriente alterna, etc., se pueden suplementar o suplir completamente a partir de la recuperación del calor de desecho.

Se debería observar que el suministro eléctrica a partir de generadores eléctrica que emiten gases que no producen efecto invernadero permite que el proceso se aproxime directamente al 100% de absorción de CO₂ (véase la discusión en el Ejemplo 5).

Ejemplo 7

Determinación del Voptlve (el voltaje operativo óptimo a bajo voltaje con respecto al área o a la capacidad de la célula) y del loptlve (la corriente a dicho voltaje operativo), dados en una línea operativa característica V/I para una célula cloroalcalina LVE optimizada

Se ha demostrado en el presente documento que la operación a bajo voltaje disminuye la energía necesaria para fabricar el hidróxido sódico que se usa como fluido absorbente. La Tabla 3 muestra los cálculos realizados a partir de la línea operativa VI del caso del anolito 1,0 / 90 °C en la **Figura 5** (analizado anteriormente en el Ejemplo 4).

Se deberían observar ciertas cuestiones con respecto a los contenidos de la Tabla 3:

(1) La tercera columna, la eficacia de corriente (adimensional), representa la proporción de corriente generada que se usa para producir productos químicos; las pérdidas, tales como las pérdidas I²R y el calor de desecho de los fluidos electrolíticos son la causa primaria de ineficacias. La eficacia de corriente disminuye con la disminución del voltaje.

(2) El área de las células se normaliza para el caso de 3,975 V (en el que la densidad de corriente, y por lo tanto el área necesaria para el procedimiento, es idéntica a la de una electrólisis de 5 V estándar que funciona con un valor de 3,0 kA/m² característico). Se calcula A2/A1 (adimensional).

En último término, el porcentaje de potencia ahorrada por área adimensional, se representa en la **Figura 11**. Para dicha función, el punto de pendiente máxima (incremento del uso eléctrica frente al incremento del voltaje) representa un valor óptimo; es decir, para voltaje bajo (por ejemplo 2,1-2,5 V) la pendiente (Δ energía / Δ m2) es relativamente baja, a continuación para voltajes altos (por ejemplo de 2,5 a aproximadamente 3), la pendiente (Δ energía / Δ m2) aumenta a un valor mayor, y a continuación disminuye a pendientes menores mientras el voltaje continúa aumentando. Esto ilustra que existe una región de pendiente elevada limitada por una región de pendiente baja a cada lado; es decir, a cada lado de ese punto Voptlve, el incremento del uso eléctrica frente al incremento de voltaje es menos eficaz.

En primer lugar se consiguió una función que se aproxima de forma muy cercana al comportamiento real (teniendo en cuenta la fórmula de la línea de tendencia polinómica producida mediante ajuste de mínimos cuadrados). En este ejemplo: $y = -10,164x^3 + 88,256x^2 - 235,06x + 198,37$ es una aproximación cercana. A continuación, se calcula la primera derivada de la función mediante el tratamiento típico de polinomios: $dy / dx = (3)(-10,164)x^2 + (2)(88,256)x - 235,06 = \text{máximo}$. Los valores de x (voltios) se pueden iterar para encontrar el máximo de esta primera derivada, que se puede conseguir mediante diversas técnicas, dando como resultado una solución de 2,894 V.

Obsérvese que se pueden emplear voltajes inferiores a 2,894 V, y dará como resultado un ahorro eléctrica adicional. Algunas realizaciones preferentes optimizarán la operación a baja energía por debajo de este "punto natural óptimo". En esos casos, el área adicional usada en la membrana dará como resultado un sistema de electrólisis "sub-optimizado", pero la operación a baja energía para el procedimiento global de descarbonatación se puede beneficiar de forma adicional mediante la operación por debajo de este óptimo natural para un subsistema de electrólisis determinado. Sin embargo, cuando se hace esto, el beneficio voltaje/energía se atenúa a partir de entonces, mientras que el factor de área sigue haciendo que la operación sea proporcionalmente menos eficaz por área.

La corriente y la densidad de corriente que corresponde a este Voptlve se puede determinar mediante la formación de una relación por mínimos cuadrados similar para V e I, o de forma gráfica usando la curva de operación para determinar loptlve. En este ejemplo, el valor calculado es 10,419 A (o para un área de célula de 0,01 m², como en este caso), 1,042 kA/m².

Tabla 3

I, Corriente (A)	Condiciones operativas V, Voltios: Anolito pH 1,0, 90 °C	Eficacia de Corriente	$\Delta(kA/m^2) / \Delta V$	Δ Energía/ $\Delta(kA/m^2)$	Energía = $V * I * Eff$
30	3,975	97%	1,82	0,55	115,67
25	3,7	96%	1,87	0,53	88,83
20	3,433	94%	1,87	0,54	64,62
15	3,165	91%	1,80	0,56	43,34
10	2,887	88%	1,79	0,56	25,30
7,5	2,747	83%	1,74	0,58	17,15
5	2,603	78%	1,69	0,59	10,19
4	2,544	73%	1,49	0,67	7,41
3	2,477	67%	1,43	0,70	4,98
2	2,407	60%	1,19	0,84	2,90
1,5	2,365	54%	0,89	1,12	1,92
1	2,309	49%	0,64	1,57	1,13
0,7	2,262	44%	0,61	1,65	0,70
0,5	2,229	40%	0,62	1,60	0,44
0,4	2,213	36%	0,32	3,10	0,31
0,3	2,182	32%	0,56	1,80	0,21
0,2	2,164	29%	0,23	4,40	0,12
0,1	2,12	26%	0,00	212,00	0,05

I, Corriente (A)	Área de la Célula A2/A1	% eléctrica STD / kgmol	% de ahorro eléctrica por V Reducido	Δ energía ahorrada /m ²
30	1,000	77%	23%	
25	1,302	71%	29%	22,22
20	1,790	65%	35%	19,77
15	2,669	58%	42%	15,82
10	4,572	51%	49%	10,80
7,5	6,744	46%	54%	8,05
5	11,357	41%	59%	5,22
4	15,619	37%	63%	4,03
3	23,248	33%	67%	2,87
2	39,873	29%	71%	1,78
1,5	60,121	26%	74%	1,24
1	102,631	23%	77%	0,75
0,7	166,292	20%	80%	0,48
0,5	262,506	18%	82%	0,31
0,4	367,228	16%	84%	0,23
0,3	551,770	14%	86%	0,16
0,2	927,267	12%	88%	0,09
0,1	2103,359	11%	89%	0,04

Ejemplo 8

5 Reducción de CO₂ utilizando carbonato cálcico

La siguiente realización es un ejemplo adicional en el que los conceptos generales descritos anteriormente se pueden ajustar para beneficio de aplicaciones particulares, producción favorable de determinados productos finales, disminución de la cantidad de CO₂ producido mediante el procedimiento, y/o aumento de la eficacia energética de

una planta. Basándose en las enseñanzas proporcionadas en la presente realización, una persona habitualmente experta en la materia entenderá que existen otras múltiples maneras en las que ajustar los datos de entrada, salida y la eficacia energética.

Las realizaciones descritas en este ejemplo se pueden usar cuando sea ventajoso reducir las emisiones de CO₂ en un 50% sin que se necesite la neutralización de grandes cantidades de cloro en depósitos alcalinos. Tales realizaciones se pueden conseguir a costa de alterar la operación del quemador de la planta con un procedimiento que no es estrictamente un procedimiento post-combustión.

Como se explica anteriormente, en determinadas realizaciones ejemplares de la presente divulgación, se añade ácido clorhídrico para alimentar la solución salina de cloruro sódico de una célula electrolítica cloroalcalina de baja energía, permitiendo que se produzca la siguiente reacción:



En otras realizaciones, puede no añadirse ácido clorhídrico, proporcionando la siguiente reacción:

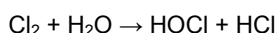


En estas realizaciones, se produce hidrógeno e hidróxido sódico. Como se ha explicado anteriormente, se puede utilizar el hidróxido sódico para absorber dióxido de carbono de una corriente de desecho para producir carbonato sódico y bicarbonato sódico. El carbonato sódico y el bicarbonato sódico se pueden usar de forma beneficiosa en numerosas aplicaciones. Por ejemplo, las mezclas en suspensión de bicarbonato sódico y carbonato sódico se pueden trasladar a un vagón cisterna para su uso en determinadas formas de fabricación de detergentes, en la fabricación de vidrio en forma de flujo, etc., así como para los usos de tratamiento de aguas mencionados anteriormente.

En determinadas realizaciones que incorporan aplicaciones de plantas eléctrica que utilizan esta tecnología, el hidrógeno se puede devolver no presurizado al quemador de la planta eléctrica y producirse su combustión. Se puede liberar el "mayor valor calorífico" (HHV) de hidrógeno, y se puede devolver a la corriente con unas eficacias relativamente altas. En determinadas aplicaciones, se pueden conseguir eficacias del 88%. La combustión de hidrógeno a gran escala puede tener un efecto notable en los parámetros operativos de la planta eléctrica en general. Por ejemplo, en ciertas realizaciones, una planta eléctrica se puede convertir de un procedimiento alimentado por carbón (con una proporción hidrógeno/carbono de 0,0), a una planta de "hidrocarburo híbrida", con una proporción de hidrógeno/carbono de 1,0. Dicha planta eléctrica producirá más agua en el gas de salida como resultado de la combustión del hidrógeno. Además, la temperatura del quemador se incrementará, debido a la combustión de mezclas de hidrógeno/carbono, cuya combustión se produce a una temperatura mayor que el carbono solo.

Una planta de hidrocarburo híbrida (con una proporción de hidrógeno/carbono de 1,0) produciría una energía por tonelada de CO₂ a una velocidad situada entre la de una planta alimentada por carbón (con una proporción de hidrógeno/carbono de 0,0) y la de una planta alimentada con gas natural (con una proporción de hidrógeno/carbono de 3,73). Las plantas típicas alimentadas por carbón producen energía a una velocidad media de 1051 kwh/t CO₂, mientras que las plantas típicas alimentadas por gas natural producen energía a una velocidad media de 1667 kwh/t CO₂. Suponiendo que el incremento en la energía producida por tonelada de emisiones de CO₂ se relacionara de forma lineal con la proporción de hidrógeno/carbono, la producción eléctrica de la planta de hidrocarburo híbrida se incrementaría en 154 kwh/t CO₂ hasta una velocidad de 1205 kwh/CO₂. Es posible que el aumento real de la planta de hidrocarburo híbrida sea mayor, dado que el incremento en la energía producida por tonelada de CO₂ puede no ser directamente lineal. Con la combustión de hidrógeno, la planta de hidrocarburo híbrida no solo se beneficia del HHV del hidrógeno (903 kwh/CO₂), sino que también tiene una eficacia incrementada debido a la mayor temperatura de combustión (prevista en 154 kwh/CO₂).

Además de utilizar el hidrógeno producido, también se puede conseguir un uso beneficioso para el cloro en determinadas realizaciones. De forma específica, se puede pasar el cloro, a presión nativa, a través de agua, en la que se disocia por completo, formando ácido clorhídrico y ácido hipocloroso de acuerdo con la siguiente reacción:



Con la adición de un fotón (que provenga de la luz solar, o estimulado por luz ultravioleta), el ácido hipocloroso inestable (HOCl) decae, desprendiendo oxígeno de acuerdo con la siguiente reacción:



En determinadas realizaciones, el oxígeno se puede devolver (despresurizado a la presión nativa) a la entrada del quemador de la planta eléctrica. La presencia de oxígeno adicional incrementa la intensidad de la combustión en el quemador de la planta eléctrica y aumenta la temperatura de operación (así como la eficacia). En determinadas realizaciones, el incremento estimado en la eficacia es de un 5-10% en kwh/t CO₂. Un incremento de esta magnitud produciría un incremento de 60 a 120 kwh/t CO₂ para una planta eléctrica típica, y podría mejorar la eficacia global de

la planta eléctrica desde una línea de base del 33% al 34,5% hasta el 35,5%.

En determinadas realizaciones, la eliminación del ácido clorhídrico se podría conseguir mediante la combinación del ácido con carbonato cálcico (fácilmente disponible, se encuentra en fuentes tales como la piedra caliza) de acuerdo con la siguiente reacción:



Considerando que el objetivo era retirar CO_2 de una corriente, la combinación de ácido clorhídrico con carbonato cálcico puede parecer contraria a la intuición dado que se produce CO_2 . Sin embargo, un examen más cercano de las reacciones químicas involucradas ilustra que solamente el 50% del CO_2 absorbido de forma original por el hidróxido sódico (NaOH) se libera cuando el ácido clorhídrico se combina con el carbonato cálcico. De forma específica, cada ion de sodio absorbe una molécula de CO_2 (en bicarbonato) y cada ion de sodio produce un ion cloruro. Además, cada vez que se destruye, cada molécula de CaCO_3 absorbe dos iones cloruro (formando CaCl_2). Por consiguiente, la cantidad de CO_2 liberado es la mitad de la cantidad del CO_2 absorbido. El CO_2 generado contendrá cierto grado de presión nativa, que se puede introducir en una turbina para recuperar cierto grado eléctrica a partir del mismo.

En determinadas realizaciones, la energía consumida en el proceso descrito anteriormente es relativamente baja, en especial cuando se compara con otros procedimientos de retirada de CO_2 . Por ejemplo, la energía total necesaria se puede definir como:

$$\text{Energía} = (- \text{Electrólisis} + \text{HHV-H}_2) + [\text{eficacia de la proporción de H:C} + \text{eficacia de O}_2 + \text{eficacia de CO}_2]$$

Se pueden usar los siguientes valores para estimar las necesidades eléctrica para la retirada de CO_2 :

(- Electrólisis + HHV- H_2) = -347 kwh/t CO_2 (de acuerdo con una investigación pronta a su publicación del Southwest Research Institute; este valor excluye todos los efectos del calor de desecho y los efectos de la protonación).

Eficacia de la proporción de H:C = + 154 kwh/t CO_2 (suponiendo una relación lineal entre el carbón y el gas natural, que es probablemente una estimación conservadora)

Eficacia de O_2 = + 60 kwh/ton CO_2 (valor inferior conservador)

Eficacia de CO_2 = + 0 (suponiendo que no se recupera ninguna energía mediante la introducción de CO_2 en una turbina)

En determinadas realizaciones, la energía total necesaria para la retirada de CO_2 sería por consiguiente 133 kwh/t CO_2 . Si se usa una planta que genere 1260 kwh/t CO_2 , entonces el 10,5% de la energía generada por la planta se podría utilizar para reducir las emisiones de CO_2 en un 50%. Dicho sistema se podría comparar de forma favorable con los sistemas existentes de retirada de CO_2 que utilizan aminas, que pueden usar el 47% de la energía generada por una planta para reducir las emisiones de CO_2 en un 90%.

Ejemplo 9

Eficacia ecológica de diversas plantas eléctrica modeladas

Al examinar el efecto de la temperatura de operación en la reacción de electrólisis, es importante recordar que la penalización termodinámica (bruta) del procedimiento es:

$$E_{\text{penalización}} = - E_{\text{electrólisis}} + E_{\text{hidrógeno}}$$

Se ha descubierto que, en condiciones estándar de temperatura (25 °C) y presión (1 atm), la energía de Gibbs requiere que la energía mínima para conseguir la electrólisis sea -1230,6 kwh/t CO_2 y que la energía máxima teórica retornable a partir del hidrógeno sea 903,6 kwh/t CO_2 , obteniéndose una penalización eléctrica a 25 °C de (-1230,6 – 903,6) = -327 kwh/t CO_2 .

A temperaturas elevadas, la energía necesaria para conseguir la electrólisis disminuye, dado que el cálculo de la energía libre de Gibbs (que gobierna el voltaje al que se produce la electrólisis) cambia; sin embargo, y de forma importante, la energía recuperable a partir del hidrógeno permanece constante. Por lo tanto, al conseguir la operación a elevadas temperaturas, la penalización eléctrica de la operación global se reduce. De hecho, a ciertas temperaturas elevadas, la energía necesaria para la hidrólisis se igualará con la del retorno eléctrica del hidrógeno, y el proceso tendrá una penalización eléctrica aparente de cero.

En el caso en el que el hidrógeno producido por este procedimiento desplaza al hidrógeno producido por la reforma de metano, se puede calcular que el metano, cuando se consume con la tecnología actual, recuperará 887 kwh/t CO_2 . Estableciendo eso como la cifra para el retorno eléctrica (a diferencia del valor teórico de 903,6 kwh/t CO_2), y extendiendo la temperatura a aproximadamente 301 °C para la reacción de electrólisis, se llega a una reacción de

electrólisis se consume por sí misma ~887 kwh/t CO₂; es decir, esto es una solución de "penalización eléctrica cero" de primer orden.

Una observación más cercana descubrirá que, en este punto de operación, la energía calorífica (la fuente de calor de más de 300 °C, para este ejemplo) se está convirtiendo en energía eléctrica baja. Esto es la conversión de una fuente eléctrica (calor) en otra fuente eléctrica, o combustible (hidrógeno); como tal, el procedimiento de secuestro de dióxido de carbono opera en este rango para convertir el de otra forma desperdiciado "calor de desecho" en combustible o energía eléctrica.

Operar un procedimiento de electrólisis a temperaturas elevadas no es un procedimiento desconocido; la electrólisis del agua (que produce hidrógeno y oxígeno) se ha conducido hacia temperaturas de operación mayores durante varias décadas, y ha conseguido reducciones drásticas de la penalización eléctrica al hacerse de ese modo. El procedimiento de secuestro de dióxido de carbono descrito en el presente documento puede utilizar temperaturas elevadas (a partir de las fuentes de calor de desecho de las plantas eléctrica) para conseguir el mismo objetivo. De forma similar, se puede emplear la electrólisis en fase de vapor en la electrólisis cloroalcalina para disminuir la penalización eléctrica.

Las operaciones a temperatura elevada requieren que los materiales utilizados en las células cloroalcalinas sean capaces de soportar altas temperaturas (y las altas presiones resultantes) que se producen cuando se ponen en juego grandes cantidades eléctrica térmica. Muchos de los materiales utilizados en las células cloroalcalinas estándar necesitarán actualizarse o reemplazarse con materiales adecuados para el diseño y operación en el punto escogido.

Referencias

"Annual Energy Outlook 2005 (AE02005)," preparado por Energy Information Administration, disponible a través de National Energy Information Center, EI-30, Washington, CC.

"Carbonate Chemistry for Sequestering Fossil Carbon," by Klaus S. Lackner, en Annual Review of Energy Environment, 2002, por Annual reviews.

"Effects of the Operating Pressure On The Performance of Electrolytic Cell at Elevated Temperatures," by Y. Ogata, M. Yasuda, y F. Hine, Nagoya Institute of Technology, Japan. En Proceedings of the Symposium on Electrochemical Engineering in the Chlor-Alkali and Chlorate Industries, The Electrochemical Society, 1988.

"Electrochemical Hydrogen Technologies - Electrochemical Production and Combustion of Hydrogen," editado por Hartmut Wendt, Institute fur Chemische Technologie, Stuttgart, Elsevier Press 1990.

"Electrochemical Process Engineering - A Guide to the Design of Electrolytic Plant," por F. Goodridge y K. Scott, University of Newcastle upon Tyne, 1995.

"Exergy Study of the Kalina Cycle," por Goran Wall, Chia-Chin Chuang, y Masaru Ishida, presentado en 1989 American Society of Mechanical Engineers (ASME), Winter Annual Meeting, San Francisco, California, diciembre de 1989, publicado en "Analysis and Design of Energy Systems: Analysis of Industrial Processes AES Vol. 10-3, pp 73-77 ASME.

"Industrial Electrochemistry," 2ª edición, editado por Derek Pletcher and Frank Walsh, 1990.

"Modern Chlor-Alkali Technology," editado por M.O. Coultier, Society for the Chemical Industry, London, 1980.

"Modern Chlor-Alkali Technology," Volumes 1-7, The Royal Society of Chemistry Information Services, 1998.

"Some Guidelines for Analysis, Design, and Operational Principles of Bubble Column Reactors," y otra información seleccionada contenida en "Bubble Column Reactors," por Wolf-Dieter Deckwer, Gesellschaft fur Biotechnologische Forschung mbH, Braunschweig, Germany, traducido por Robert Field, 1991 ISBN 0-471-91811-3.

"Transport and Structure in Fuel Cell Proton Exchange Membranes," por Michael Anthony Hickner, tesis doctoral presentada en la facultad de Virginia Polytechnic Institute and State University, 2003.

Figura 8. "CO₂ Absorption vs. (Low) Interfacial Gas Velocity at Various Column Heights of 0.18M Sodium Hydroxide Solution in an Unpacked Sparged Bubble Column," from A. Schumpe tesis, University of Hanover, 1978.

Klara en: EIA Emissions of Greenhouse Gases in the U.S. 2000, EPGA 3rd Annual Power Generation Conference, Hershey PA, 2002.

Mandal, et al., J. Chem. Engineering (Canada), 81:212-219, 2003.

Shah et al., AiCHE J., 28(3):353-379, 1982.

Unit Operations of Chemical Engineering, McGraw-Hill, 3ª edición © 1976, "Gas Absorption" pp. 707-743, después de Eckert.

Wie-rong et al., J. Zhejiang University Science, ISSN 1009-3095, 2004.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para separar metales pesados de agua en un condensado de gases de combustión de un procedimiento en el que se elimina dióxido de carbono de una corriente de gases en una planta de generación eléctrica eléctrica, comprendiendo el procedimiento las etapas de:

- 5 (a) obtener una sal de cloro;
- (b) mezclar la sal con agua, vapor o ambos para producir una solución;
- (c) someter la solución a electrolisis para producir un hidróxido y gas de cloro;
- (d) mezclar una parte del hidróxido con la corriente de gases de combustión para generar productos de carbonato, bicarbonato o una mezcla de productos de carbonato y bicarbonato;
- 10 (e) separar dichos productos de carbonato y/o bicarbonato de la mezcla, eliminando el dióxido de carbono de la corriente de gas;
- (f) añadir la parte del hidróxido al condensado de gases de combustión para modificar su pH de ácido a básico, dando lugar a la precipitación de metales pesados, y
- (g) hacer pasar el condensado a través de un medio de filtración.
- 15 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la sal de cloruro es cloruro de sodio.
- 3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el medio de filtración comprende carbón activado.
- 4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el condensado se alimenta por gravedad a través del medio de filtración.
- 20 5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el condensado se bombea de forma activa a través del medio de filtración.

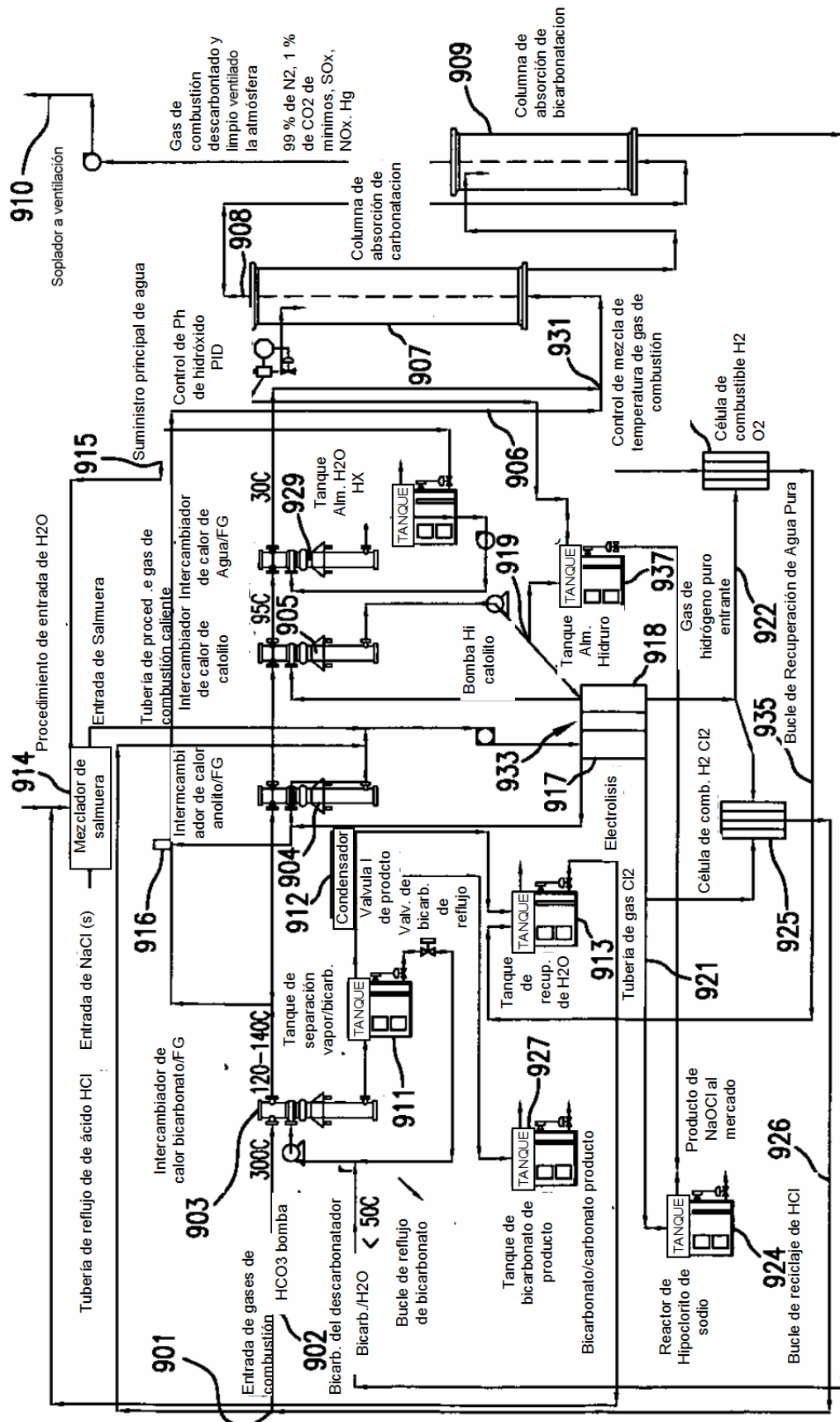


FIG.1

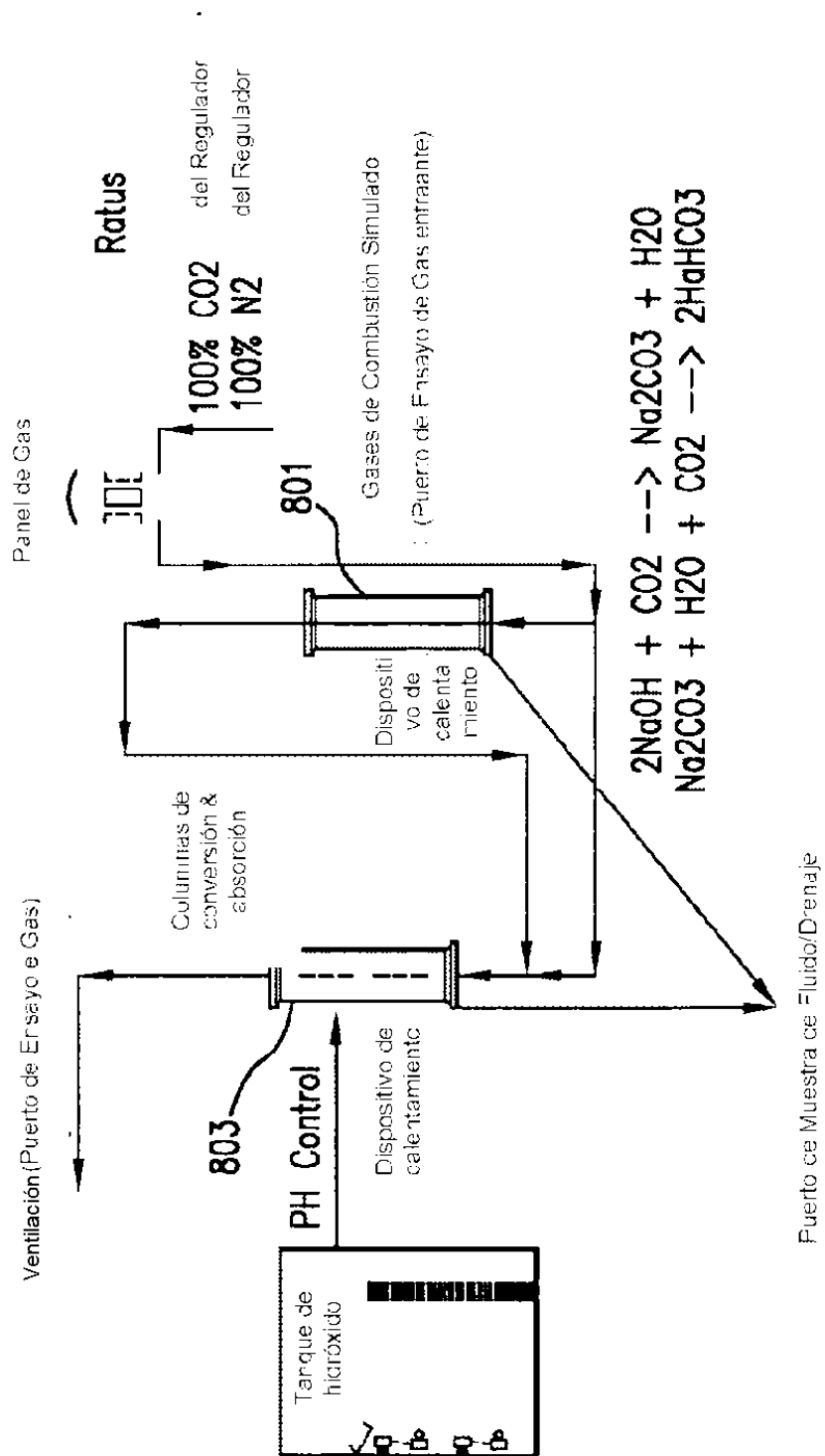


FIG. 2A

	Temperatura			Dimensiones del reactor			Entradas de reaccionante			
	Temp. C comienzo aprox.	Temp. C operación aprox.	Temp. Max. C	Altura de etapa cm	Tortuosidad	Volumen de reaccionante ml	Sorbente Concentración (M/l)	gas de combustión simulado lignito		
								Aliment. CO2 l/min	Aliment. N2 l/min	% CO2 en alim.
1				41	0	3321	1,00	1,400	12,1	10%
2				30	0	2430	4,00	2,400	12,6	16%
3		41	51	30	0,00	2430	3,25	1,900	10	16%
4		39	54	30	0,00	2430	5,00	2,600	13,4	16%
5		38	52	30	0,00	2430	4,00	2,400	12,6	16%
6	51	54	57	30	0,00	2430	4,00	2,400	12,6	16%
7	52	52	53	30	0,00	2430	10,00	2,400	12,6	16%
8	24	24	24	30	0,00	2430	10,00	2,400	12,6	16%
9	24	24	25	30	0,00	2430	0,25	2,400	12,6	16%
10	24	26	29	30	0,00	2430	0,50	2,400	12,6	16%
11	20	23	27	30	0,00	2430	0,75	2,400	12,6	16%
12	26	30	36	30	0,00	2430	1,25	2,400	12,6	16%
13	21	21	22	30	0,00	2430	0,18	2,400	12,6	16%
14	50	50	57	30	0,00	2430	10,00	2,400	12,6	16%
15	22	29	37	30	0,00	2430	0,18	2,400	12,6	16%
16	34	35	36	30	0,00	2430	0,18	2,400	12,6	16%
17	23	24	25	30	0,00	2430	0,18	2,400	12,6	16%
18	23	25	29	30	0,00	2430	0,18	2,400	12,6	16%
19	28	27	28	30	0,00	2430	0,18	2,400	12,6	16%
20	25	26	27	30	0,00	2430	0,18	2,400	12,6	16%
21	25	24	25	30	0,00	2430	0,18	2,400	12,6	16%
22	19	20	20	30	0,00	2430	0,18	0,860	5,5	14%
23	20	20	21	30	0,00	2430	0,18	0,860	5,5	14%
24	22	22	22	30	0,00	2430	0,18	0,860	5,5	14%
25	22	22	22	30	0,00	2430	0,18	0,860	5,5	14%
26	23	23	23	30	0,00	2430	0,18	0,860	5,5	14%
27	23	23	23	30	0,00	2430	0,18	0,860	5,5	14%
28	23	24	23	30	0,00	2430	0,18	2,400	12,6	16%
29	23	29	25	30	0,00	2430	0,18	2,400	12,6	16%
30	28	28	27	30	0,00	2430	0,18	2,400	12,6	16%
31	26	27	24	30,00	0,00	2430	0,18	2,400	12,6	16%
32	26	27	26	30,00	0,00	2430	0,18	2,400	12,6	16%
33	25	25	24	30	0,00	2430	0,18	2,400	12,6	16%

FIG. 2B

	Tiempo de contacto gas/liq	Tasas de absorción de CO2 (Max/media) para la etapa ideal		Estequiometría de producto resultante	Dimensión del Reactor de Gas/Líquido requerida
	Tiempo de operación (para media) min	Tasa de absorción de CO2 más elevada	Halosis media aparente por etapa	Proporción de Ion de Producto (1,0 bica. 2,0 car)	
1	30	98,4	56,8	1,55	0,00
2	45	91,7	40,4	1,95	0,00
3	44,04	92,8	69,4	2,00	0,99
4	58,30	71,1	53,3	2,00	1,63
5	44,20	78,6	60,7	2,00	1,27
6	54,20	85,3	46,7	1,80	2,09
7	6,36	60,6	60,6	2,00	1,30
8	6,36	42,7	42,7	2,00	0,99
9	15,00	83,9	83,9	1,13	0,31
10	15,00	90,0	58,3	1,21	0,76
11	30,00	94,5	48,2	1,17	0,95
12	60,00	94,7	43,2	1,32	1,47
13	15,00	81,1	40,6	1,10	0,97
14	240,00	60,5	46,9	2,00	2,07
15	60,00	80,8	53,0	1,95	1,13
16	300,00	33,1	27,4	2,00	2,59
17	5,00	71,1	54,0	1,50	0,74
18	60,00	33,2	28,8	1,69	1,97
19	30,00	21,5	16,2	1,49	3,64
20	5,00	75,1	54,3	1,60	0,79
21	15,00	3,1	2,7	1,22	20,95
22	20,00	52,2	29,7	1,90	1,31
23	60,00	14,6	12,2	1,56	3,72
24	45,00	8,9	8,8	1,72	5,47
25	20,00	20,2	18,4	1,48	2,49
26	15,00	16,2	16,2	1,32	3,00
27	15,00	0,6	0,6	1,28	84,42
28	5,00	0,6	24,5	1,00	1,88
29	60,00	33,2	28,8	1,69	1,71
30	30,00	21,5	16,2	1,49	3,47
31	5,00	75,1	54,3	1,60	0,71
32	20,00	75,1	20,6	1,00	2,60
33	60,00	3,1	2,7	1,02	20,23

FIG. 2C

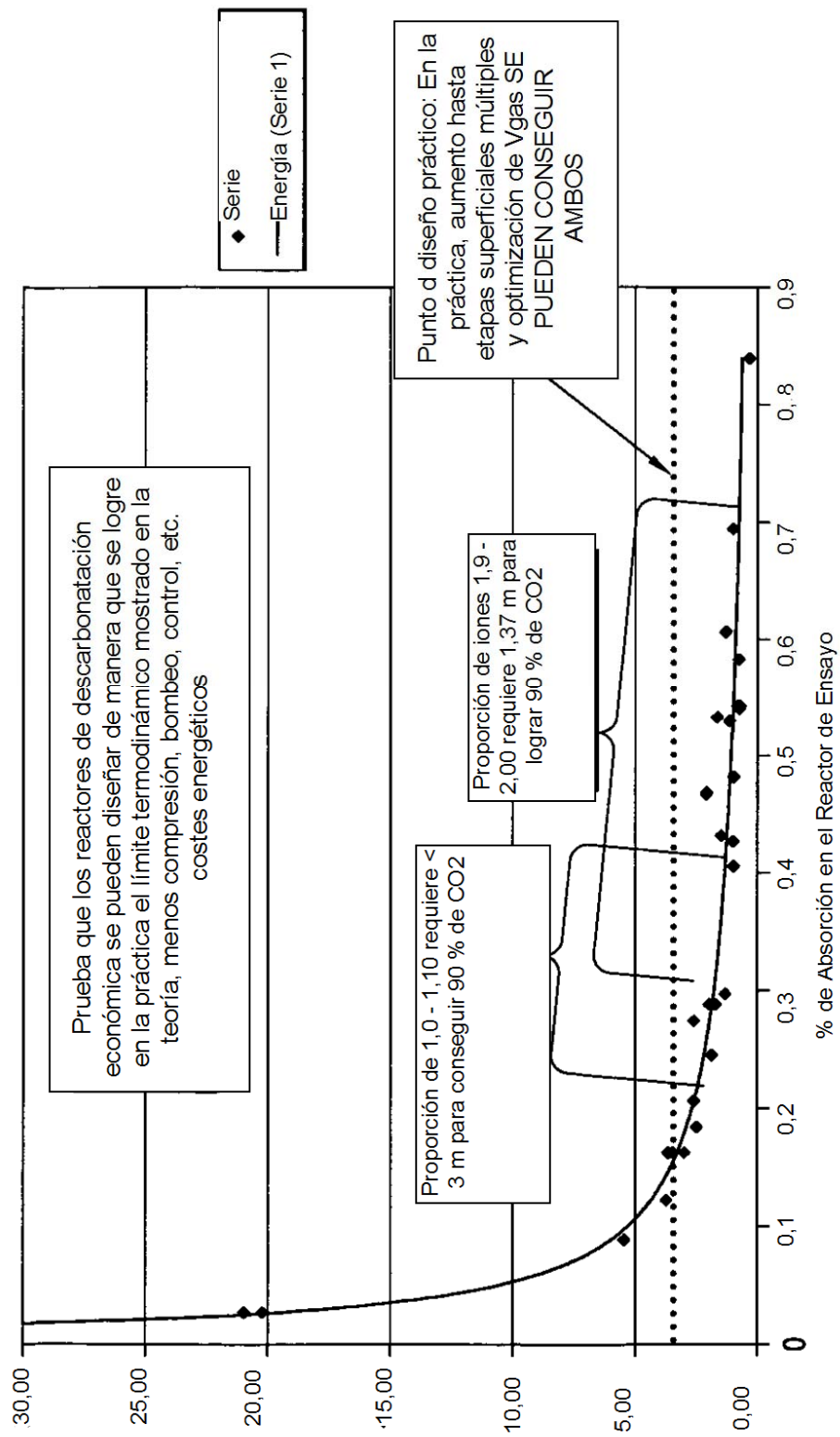


FIG.2D

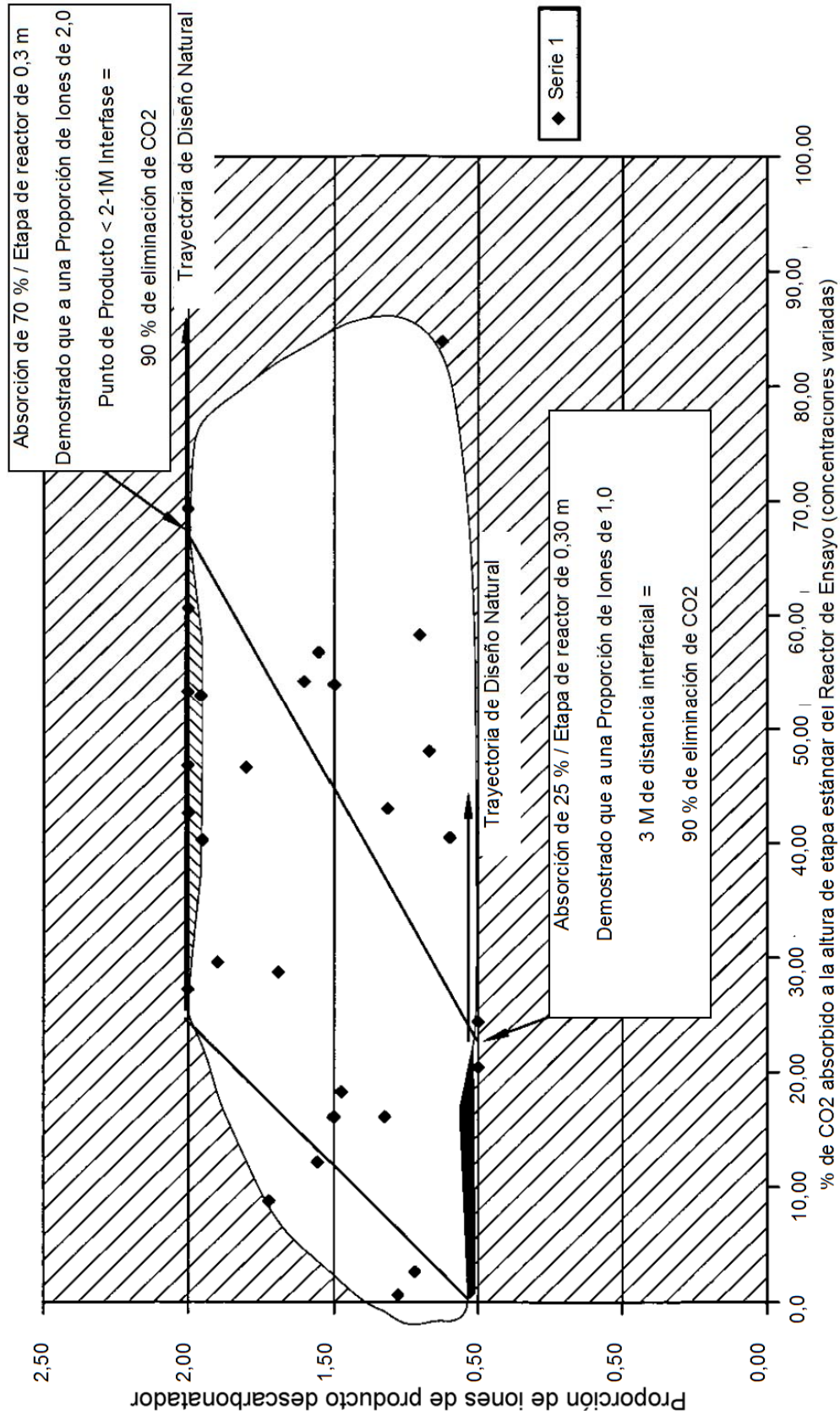


FIG.2E

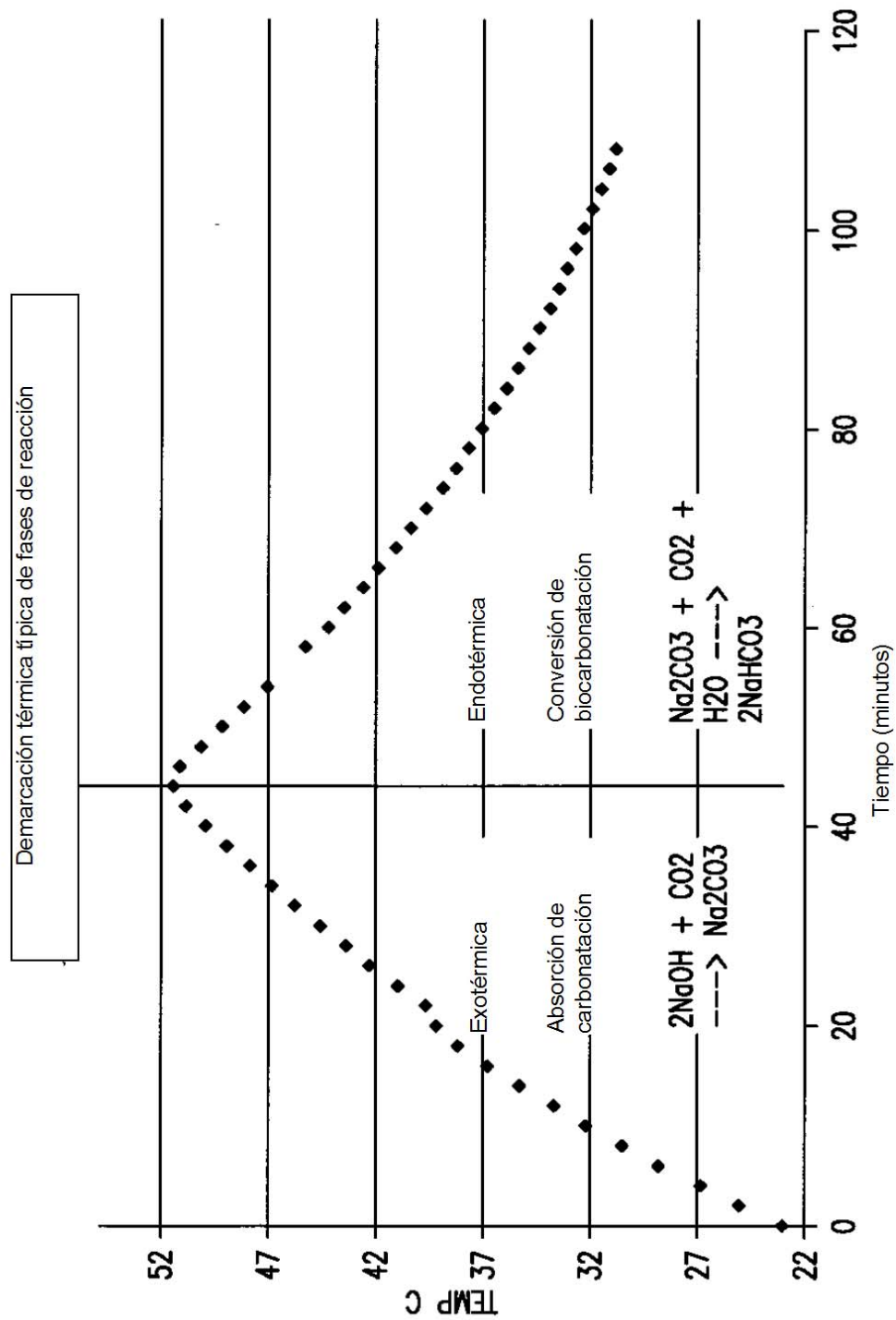


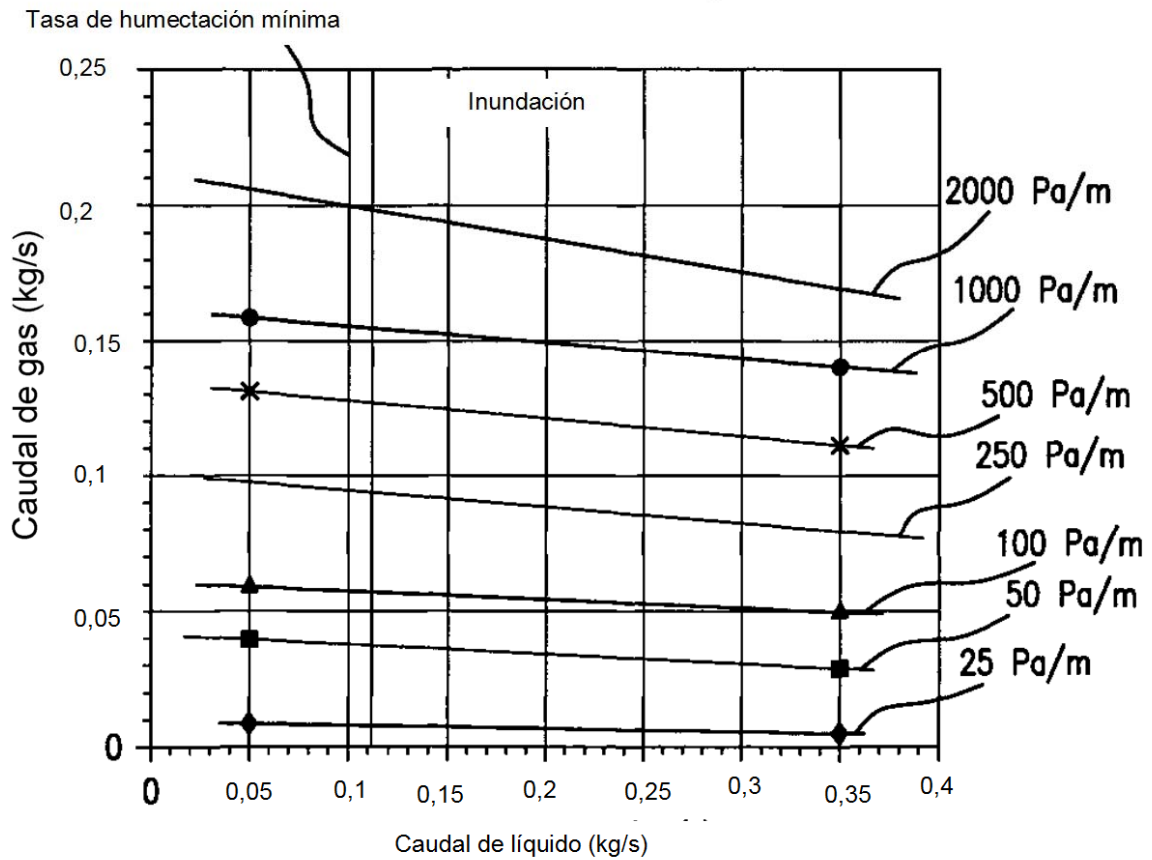
FIG.3

Diagrama de operación de columna de descarbonatación

Diámetro de columna 0,3920m (16 pulgadas)

Altura de lecho 0,9144 m (3 pies)

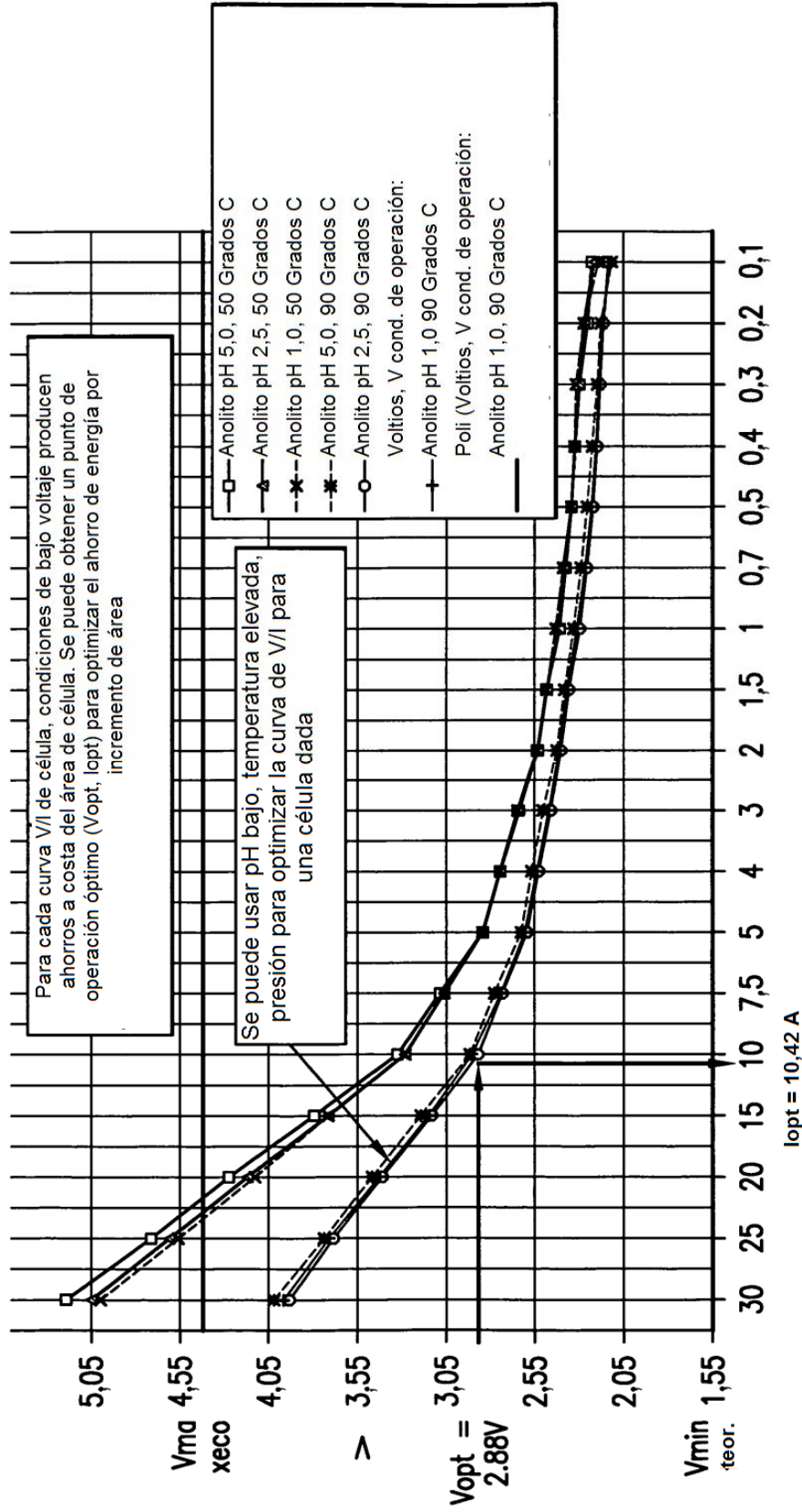
Nota: 2000 Pa/m = 0,088 psi/pie



12 mm (1/2 pulgada) Silla de berl cerámica

FIG.4

$$y = -2E-6x^6 + 0,0001x^5 - 0,0028x^4 + 0,0314x^3 - 0,1486x^2 + 0,0118x + 4,0785$$



A, Amperios en Célula de Ensayo de 0,01 m²

FIG.5

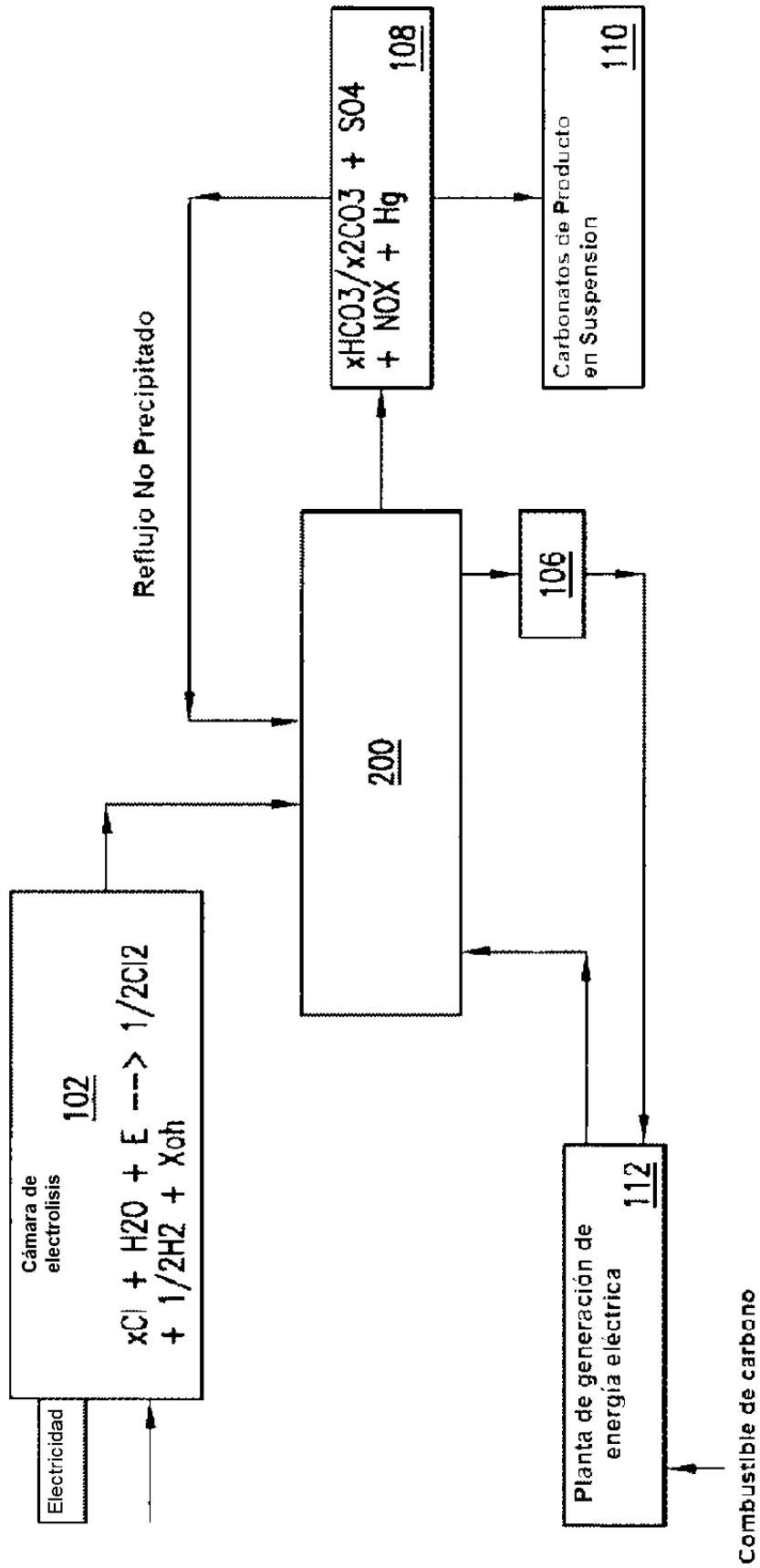


FIG. 6

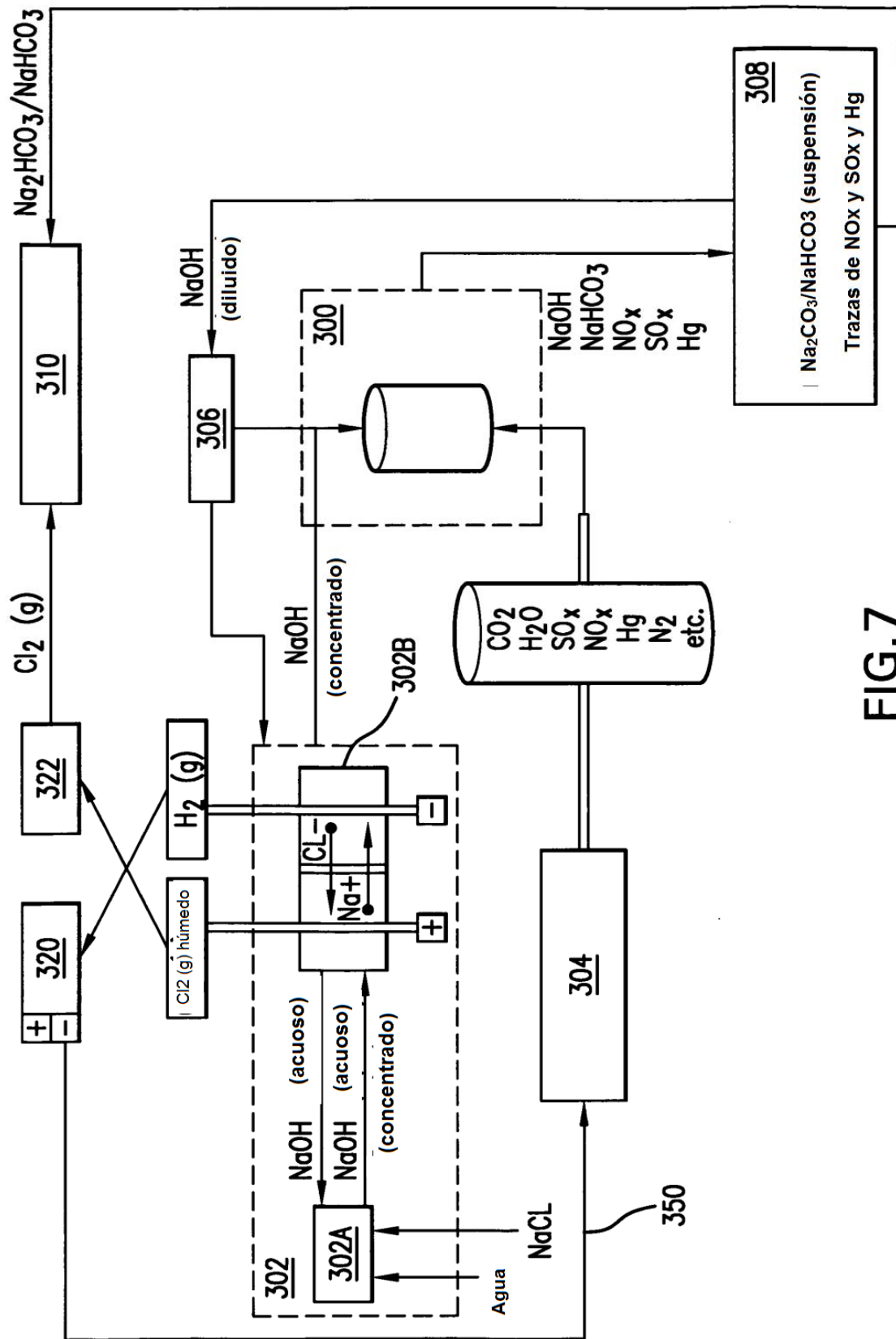


FIG.7

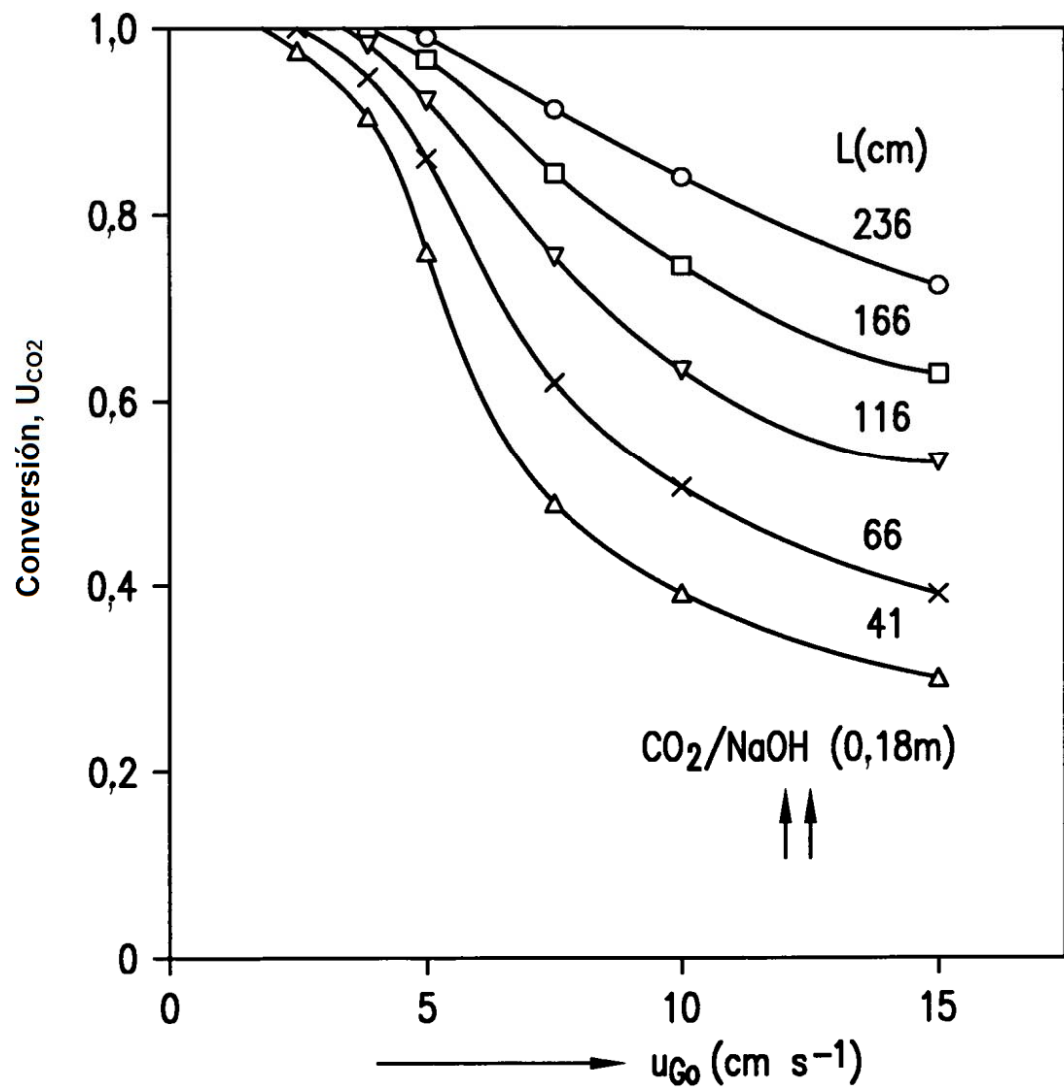


FIG.8

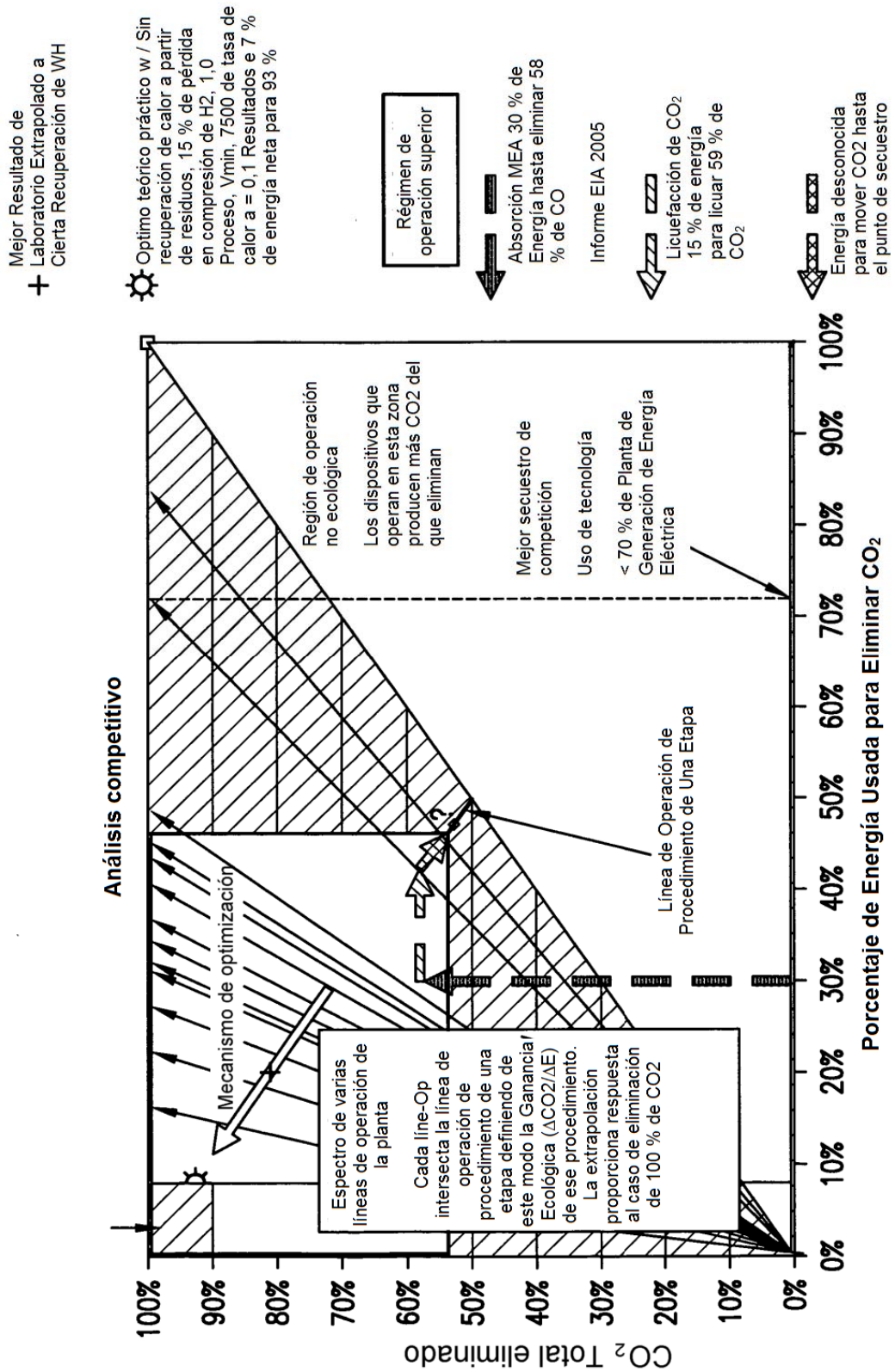


FIG. 9A

**MODELO DE PLANTA DE PRODUCCIÓN
ELÉCTRICA ELÉCTRICA Y GAS DE
COMBUSTIÓN**

Reacciones				Emisiones C02	
Cs + 02g = C02 g				kg/MWh	850
Ss + 02g = S02 g				lbm/MWh	1,872
N2g + 02g = 2N0 g					
1/2N2g + 02g = N02		Aire	Moles	Moles %	
H2g + 1/202g = H20		N2	813037501	78%	
		02 ¹	232467599,6	22%	
		H20	10423558	1%	
	Tasas de calor BTU/kWh		1042355771	101%	
BTU/ lb de carbón	13,000		(kW)	1.000.000	
BTU/kg de carbón	28,660		kW hr/año	8.760.000.000	
			BTU/año	87.600.000.000,000	
			kg carbón/yr	3.056.566.154	
			2233800	toneladas de carbón (12) al año	
25,5kg de carbono por millón de btu — 10k tasa de calor de plantas de carbón			7446000	toneladas of C02 al año	

Composición de carbón (Bituminoso)	% en peso	P.M.	kg/año	kg Moles/yr	Moles %
C	70%	12,0107	2.139.596.308	178140850	62,9%
H20	5%	18,0153	152.828.308	8483251	3,0%
C (ceniza)	10%	12,0107	305.656.615	25448693	9,0%
02	7%	31,988	213.959.631	6688747	2,4%
H2	4%	2,0153	122.262.646	60667219	21,4%
S	3%	32,065	91.696.985	2859722	1,0%
N2	1%	28,0134	30.565.662	1091109	0,4%
Total	100%		3.056.566.154	283379590	100%
Gas de combustión	P.M.	kgMoles/año	Moles %	kg/año	% peso
N2 ²	28,013	813.721.545	72,16%	22.795.107.137	68,95%
C02	43,999	178.140.850	15,80%	7.446.067.528	22,52%
H20	18,15	79.574.028	7,06%	1.433.549.980	4,34%
C (ash)	12,011	25.448.693	2,26%	305.656.615	0,92%
02	31,988	27.455.807	2,43%	878.256.355	2,66%
S02	64,053	2.859.722	0,25%	183.173.771	0,55%
N02 ³	45,995	325.651	0,03%	14.978.240	0,05%
NO	30,001	81.413	0,01%	2.442.427	0,01%
Total		1.127.607.709	100%	33.059.232.053	100%
100%	Cantidad de Gas de Combustión Procesado				

1 El valor para los moles de O2 se calcula a partir de la combustión de carbono, azufre e hidrógeno 1,1 veces

2 Se asume que la fracción molar de N2 que reacciona para formar NOX es 0,0005

3 Se asume que los moles de NO2 son 4 veces los moles de NO.

Fig. 9B

CARGA PROCEDIMIENTO DE DESCARBONATADOR

Y REQUERIMIENTOS DE SOSA CÁUSTICA DE INTERMEDIO

25,5kg de carbón por millon de btu — plantas de carbón de tasa de calor de 10 k

2233800 toneladas de carbono (12) al año

7446000 toneladas de C02 al año 100,001% del valor de referencia de EIA

Decarbonatador	P.M.	Entrada kg/año	% Capturado	Salida kg/año	% Peso
N2	28,013	22.795.107.137		22.795.107.137	94,04%
C02	43,999	7.446.067.528	100,00%		
H20	18,015	1.433.549.980		1.433.549.980	5,91%
C (ceniza)	12,011	305.656.615			
02	31,988	878.256.355	99,00%	8.782.564	0,04%
S02	64,053	183.173.771	99,00%	1.831.738	0,01%
N02	45,995	14.978.240	99,00%	149.782	0,00%
NO	30,001	2.442.427	99,00%	24.424	0,00%
Total		33.059.232.053		24.239.445.625	100%

Sosa cáustica requerida	P.M.	C02 Capturado tM/año	NaOH kgMoles/año	NaOH MT/año
NaOH	40	7.446.068	169.233.808	6.769.352

FIG. 9C

CARGA Y REQUISISTOS DE LA SECCIÓN DE ELECTROLISIS**Salida de electrolisis**

NaOH (tm/año)	6.769.352	
NaOH (tm/día)	18.546	
NaOH (kg/día)	18.546.171	
NaOH (g/día)	18.546.170.690	
NaOH (lb/día)	40.887.305	
NaOH (moles/día)	463.654.267	
NaOH (moles/h)	19.318.928	
Cloro	84.616.904	kg-moles /año de Cl ₂
Hidrógeno	186.157	toneladas métricas /año de hidrógeno

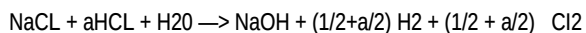
Energía kw-h/tonelada de H₂/O₂ (val. ref)	39.000	hecho de naturaleza, valor de referencia EIA 2005, H ₂ comprimido
kw-h/año H₂ (célula de combustible)	6.171.110.792	kw-h/año
kw-h/año (generación)	8.760.000.000	
eléctrica generada por la planta	70%	
eléctrica usada en electrol. retornada	63%	

Corriente de entrada de electrolisis = (moles/h) x (96.485 culombios/mol) x (1h/3600 s) / (0,97 eficacia de corriente) =
Corriente (Amperios)

Corriente (A)	533.787.729	
Corriente(kA)	533.788	mat.
NaCl (tonelada al año)	9.883.254	estequiometría
DIH₂O	autogenerado	
HCl	autogenerado	

Requerimientos del equipamiento de electrolisis

Area de célula total (m²)	106.758
Area de célula individual (m²)	1
Número de células requeridas	106.758



169.233.808 kg-mol de NaOH preparado cada año

93078594,15 kg-mol de H₂/año (incluye protonación)

2 kg H₂ por mol de H₂

186157188,3 kgs-H₂ al año

186157,1883 Tm de H₂ al año

FIG. 9D

CÁLCULO DE CALOR OBTENIDO A PARTIR DE RESIDUOS

			g-h	k/h	Hc	Delta T (930-150)	KJ calor/h
CO2	0,16	198	8730,159	8,730159	0,78	780	5311,429
N2	0,8	1041,667	29166,67	29,16667	1,039	780	23637,25
Total		1240	37897	38			28949

28949 kJ/h de calor

25 % recuperación a partir de procedimiento de Rakine/nh3 (este es un valor conservativo)

7237,17 kJ/h de calor convertido en electricidad CC

1,05435 kJ/BTU

0,948452 BTU/kJ

6864,106 BTU/h convertido en electricidad CC

0,000293 kw-h/BTU

2,0111833 kW-h generado

En base a 1 h

2,01 kw-h generado

27777,78 litros de gas procesado

29,16667 kg de CO2 absorbido

8 kg de NaOH producido para absorberlo

En base a 1 tonelada de NaOH

126 factor de anterior

253,409 kw-h/ tonelada de NaOH generado a partir de calor de desecho

FIG. 9E

BALANCE ELÉCTRICA / EFICACIA ECOLÓGICA

Otras medidas clave

Voltaje de la célula, sin contar optimizaciones	2,1 resultado experimental
Proporción molar reaccionante/carbono (operación)	1 resultante experimental
Carbón (1) o Gas (0)	1 carbón/planta de producción eléctrica eléctrica de vapor
Eficacia de Retorno de Hidrógeno	85 %(15 % eléctrica de hidrógeno consumida en compresión). H2 comprimido suministrado al mercado

BALANCE ENERGÉTICO

kw-h/año (generación)	8.760.000.000	100 %
kw-h/año (electrolisis)	-9.819.559.059	-112 %
kw-h/año (contenido energético de H2 a eficacia)	6.171.110.792	70 %
kw-h/año (calor de desecho CC)	1.715.415.117	20 %
Energía inc. hasta 100 %	-1.933.033.150	22%

Max CO2 eliminable

SOLUCIÓN: ALIMENTADO CON GENERACIÓN ELÉCTRICA QUE PRODUCE CO2

1643093079 Suplemento de CO2 producido (XtonCO2 energía/energía)
 18 % de CO2 total (por medio de cálculo de primera iteración)
 82 % de porcentaje total eléctrica consumida (primera iteración)
 4,532 ($\delta\text{CO}_2/\delta E$)
 22 % eléctrica requerida para absorber/convertir 100 % de CO2 de la planta

SOLUCIÓN: ALIMENTADO CON GENERACIÓN ELÉCTRICA QUE NO PRODUCE CO2

Cero Suplemento de CO2 producido
 del total de CO2 (por medio de cálculo de primera iteración)
 100 % reducción de CO2 (de la ecuación)
 18 % de porcentaje total eléctrica consumida (primera iteración)
 5,532 ($\delta\text{CO}_2/\delta E$)
 18 % eléctrica requerida para absorber/convertir 100 % de CO2 de la planta

FIG. 9F

ES 2 386 060 T3

EFICACIA ECOLÓGICA DE VARIAS PLANTAS ELÉCTRICA MODELIZADAS QUE INCORPORAN PROCEDIMIENTOS DE ELIMINACIÓN DE CO₂

							Procedimiento eléctrica a partir eléctrica que produce CO ₂		Procedimiento eléctrica a partir eléctrica que no produce CO ₂	
Absorción	Tasa de calor	Eficacia DE de recuperación eléctrica	Voltaje	Costes de electrolisis solos	Recupera- ción de hidrógeno	Recupera- ción de calor a partir de residuos	Eficacia termodi- námica (δCO ₂ /δ E)	Energía para eliminar 100 % CO ₂	Eficacia termodi- námica (δCO ₂ /δ E)	Energía para eliminar 100 % CO ₂
STATU QUO DE ELECTROLISIS DE CUADRO Y CONTACTORES GAS/LÍQUIDO										
carbonato	1000 0	35%	5,00	-534%	58%	0%	0,210	476%	1,210	83%
carbonato	7500	35%	5,00	-400%	44%	0%	0,280	357%	1,280	78%
ALTERACIÓN: FORMACIÓN DE BICARBONATO DE FUERZA										
bicarbonat o	1000 0	35%	5,00	-267%	29%	0%	0,420	238%	1,420	70%
bicarbonat o	7500	35%	5,00	-200%	22%	0%	0,560	178%	1,560	64%
ALTERACIÓN: H ₂ EN SISTEMAS DE ELEVADO RETORNO CC										
bicarbonat o	1000 0	60%	5,00	-267%	50%	0%	0,460	217%	1,460	68%
bicarbonat o	7500	60%	5,00	-200%	37%	0%	0,614	163%	1,614	625
ALTERACIÓN: RECUPERACIÓN DE CALOR A PARTIR DE RESIDUOS DEL GAS DE PROCESADO										
bicarbonat o	1000 0	60%	5,00	-267%	50%	20%	0,506	198%	1,506	665
bicarbonat o	7500	60%	5,00	-200%	37%	15%	0,675	148%	1,675	60%
ALTERACIÓN: H ₂ PRODUCIDO COMPRIMIDO W/O PÉRDIDAS DE CC										
bicarbonat o	1000 0	85%	5,00	-267%	70%	20%	0,565	177%	1,565	64%
bicarbonat o	7500	85%	5,00	-200%	53%	15%	0,754	133%	1,754	57%
ALTERACIÓN: VOLTAJE DE ALTERACIÓN/CORRIENTE HASTA NUEVO OPT. DE COMPENSACIÓN DE ÁREA BIS-A BIS										
bicarbonat o	1000 0	85 %	2,84	-152%	70%	20%	1,624	62%	2,624	38%
bicarbonat o	7500	85 %	2,84	-114%	53%	15%	2,166	46%	3,166	32%
ALTERACIÓN: VOLTAJE DE ALTERACIÓN/CORRIENTE HASTA UN PUNTO SUB-ÓPTIMO DEMOSTRADO										
bicarbonat o	1000 0	85 %	2,10	-112%	70%	20%	4,532	22%	5,532	18%
bicarbonat o	7500	85 %	2,10	-84%	53%	15%	6,042	17%	7,042	14%
ALTERACIÓN: VOLTAJE DE ALTERACIÓN/CORRIENTE HASTA UN LÍMITE FÍSICO PROBABLEMENTE INFERIOR										
bicarbonat o	1000 0	85 %	1,80	-96%	70%	20%	16,521	65	17,521	6%
bicarbonat o	7500	85 %	1,80	-72%	53%	15%	22,028	5%	23,028	4%
<u>EJEMPLO: LA FORMACIÓN DE CARBONATO CON ALTERACIONES SUFICIENTES PUEDE LLEVARSE A CABO DE FORMA EFICAZ ECOLÓGICAMENTE</u>										
carbonato	1000 0	60 %	2,10	-224%	99%	20%	0,951	105%	1,951	51%
carbonato	7500	60 %	2,10	-168%	75%	15%	1,268	795	2,268	44%

FIG. 10

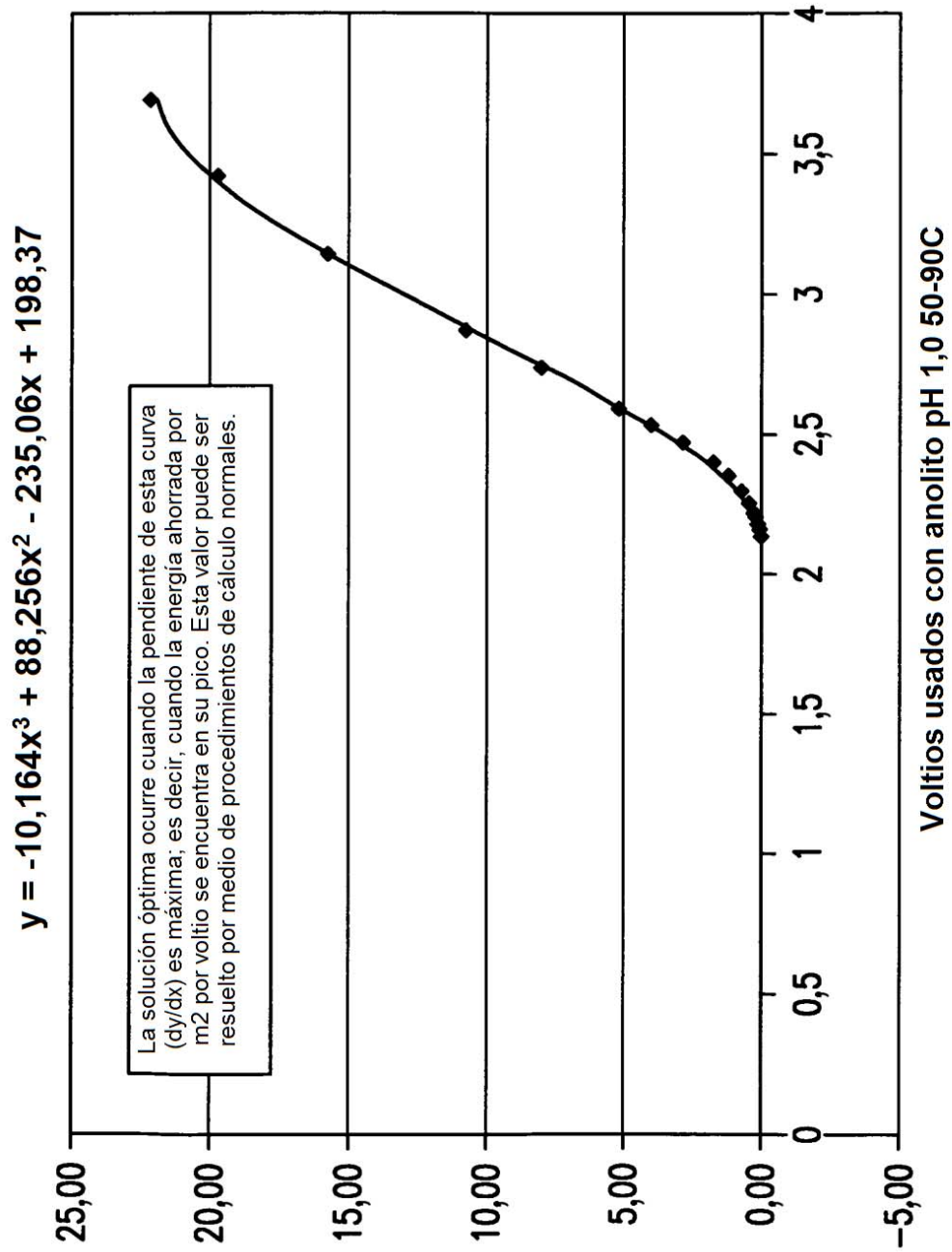


FIG.11