

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 402 340**

51 Int. Cl.:

**B01D 53/60** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.11.2009 E 09771298 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.01.2013 EP 2365866**

54 Título: **Procedimiento para eliminar impurezas de corrientes gaseosas con contenido en oxígeno**

30 Prioridad:

**16.12.2008 DE 102008062496**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**30.04.2013**

73 Titular/es:

**LINDE AG (100.0%)  
Klosterhofstrasse 1  
80331 München, DE**

72 Inventor/es:

**SCHÖDEL, NICOLE;  
ZANDER, HANS-JÖRG;  
WINKLER, FLORIAN;  
RITTER, ROLAND y  
STOFFREGEN, TORSTEN**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 402 340 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para eliminar impurezas de corrientes gaseosas con contenido en oxígeno

- 5 La invención se refiere a un procedimiento para eliminar al menos una parte de al menos una impureza que comprende, en particular, un compuesto químico del grupo de los óxidos de azufre (SO<sub>x</sub>) y/u óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) a partir de una corriente gaseosa con contenido en oxígeno mediante separación por lavado con al menos un detergente.
- 10 Para garantizar el abastecimiento de energía de una economía nacional no se puede renunciar a centrales eléctricas, es decir, instalaciones técnicas industriales para la habilitación de, en particular, potencia eléctrica y, en parte, potencia térmica adicional. En instalaciones eléctricas de este tipo se emplea energía primaria, la cual, después de una correspondiente transformación, se puede poner a disposición como energía utilizable. En tal caso, resultan por norma general corrientes gaseosas que no pueden ser emitidas al medio ambiente sin etapas de purificación adicionales. En particular, en centrales térmicas en las que se calcinan combustibles fósiles, p. ej. carbón, petróleo o gas natural, resultan habitualmente corrientes de gases de escape, designadas como gases de humo, que contienen componentes nocivos para el medio ambiente. En tal caso, es particularmente problemática la formación de óxidos de azufre y de nitrógeno (SO<sub>x</sub> y NO<sub>x</sub>) en la combustión de las materias primas fósiles. Los óxidos de azufre - en particular SO<sub>2</sub> - se forman predominantemente a partir del azufre contenido en el combustible mediante oxidación. Los óxidos de nitrógeno pueden resultar de diferentes maneras, por ejemplo por oxidación del nitrógeno contenido en el aire de combustión y/o en los combustibles. Hasta ahora se intenta reducir la formación de óxidos de nitrógeno mediante medidas primarias. Así, p. ej., se emplean procedimientos de combustión especiales que trabajan con graduación del aire o graduación de los combustibles. También una disminución de la temperatura de combustión mediante un retorno del gas de escape resulta en una formación reducida de óxidos de nitrógeno. En el caso de centrales termoeléctricas a base de lignito, los valores límite de los gases de escape para NO<sub>x</sub>, hasta ahora vigentes, pueden ser mantenidos, por norma general, mediante medidas primarias. Por el contrario, en el caso de centrales térmicas a base de hulla se requieren ya hoy medidas secundarias con el fin de reducir la expulsión de óxidos de nitrógeno. Para la eliminación de óxidos de azufre se requieren, sin embargo, en cualquier caso, medidas secundarias. En este caso, se ha acreditado en particular el empleo de instalaciones de desulfuración de gases de humo (REA – siglas en alemán) que trabajan con lavados alcalinos. Para la eliminación de NO<sub>x</sub> se han consagrado en la práctica únicamente la denominada reducción no catalítica selectiva (SNCR – siglas en inglés) y la así denominada reducción catalítica selectiva (SCR – siglas en inglés). Si en el gas de escape se han de alcanzar valores de óxido de nitrógeno particularmente bajos, entonces el procedimiento de elección hasta ahora es la reducción catalítica selectiva (SCR). En el caso de la reducción catalítica selectiva se emplea, por lo general, un catalizador de vanadio-óxido de titanio con una temperatura de trabajo típica de 300 a 450°C. En calidad de agentes reductores sirven amoníaco o derivados formadores de amoníaco tales como, p. ej., urea.

40 Junto a la reducción catalítica pertenecen también al estado conocido de la técnica oxidaciones catalíticas de óxidos de nitrógeno o la oxidación de óxidos de nitrógeno mediante la adición de un agente oxidante y separación por lavado acuoso subsiguiente o simultánea (p. ej. proceso simultáneo de Walter, proceso Denox-amoníaco-aerosol) para gases del proceso especiales, con el fin de mantener los valores límite de NO<sub>x</sub>. El proceso de Walter aprovecha, p. ej., ozono para la oxidación de monóxido de nitrógeno (NO) en dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>) y un subsiguiente lavado con amoníaco para la formación de nitrito de amonio y nitrato de amonio. De manera similar trabaja también el proceso Low-TOx desarrollado por BOC (Linde). También es imaginable una alimentación de gas rico en NO<sub>2</sub> para alcanzar una relación equimolar de NO/ NO<sub>2</sub> para una mejor separación por lavado en disoluciones amoniacaes.

Habitualmente, el lavado después de la separación de polvo se lleva a cabo en una zona casi exenta de presión. Tiene lugar una separación simultánea de SO<sub>x</sub> y NO<sub>x</sub> o una separación conectada en serie en la que primero se separa por lavado SO<sub>x</sub>, después se lleva a cabo una oxidación completa o parcial de NO en NO<sub>2</sub> y, en la siguiente etapa, se separa por lavado.

55 Una perspectiva sobre los procedimientos habituales para la eliminación del óxido de nitrógeno de gases de escape de centrales eléctricas se dió, p. ej., en el 40º Coloquio de Técnicas de Centrales Eléctricas de 2008; "Zielkonflikt Emissionen und Energieeffizienz"; Prof. M. Beckmann, Prof. U. Gampe, S. Grahl, S. Hellfrisch; TU Dresden, Institut für Energietechnik. El proceso simultáneo de Walter se describe, p. ej., en Chemie Ingenieur Technik 57 (1985), Nº 9, págs. 717-727. En Chemie Ingenieur Technik 57 (1985), Nº 3, págs. 239-241, se representa además el proceso de Walter. El denominado proceso Denox-amoníaco-aerosol está descrito en

Chemie Ingenieur Technik 62 (1990) N° 3, págs. 1039-1041. Finalmente, una perspectiva sobre procesos de oxidación la ofrece Ferrell, R. J.; A review of oxidation technologies instrumental in simultaneous removal of pollutants from flue gas streams; The proceedings of the 29<sup>th</sup> International Technical Conference on Coal Utilization & Fuel Systems; 2004, 989-1000.

5 Futuras legislaciones medioambientales prescribirán una reducción adicional del contenido en óxido de nitrógeno en gases de humo de centrales eléctricas. Así, p. ej. en Alemania está previsto para centrales eléctricas que se pongan en funcionamiento a partir del año 2013, un valor límite de 100 mg/m<sup>3</sup>. Valores bajos de este tipo sólo se pueden alcanzar en la práctica con medidas secundarias.

10 Recientemente se proponen nuevos conceptos de centrales eléctricas, en los que el combustible fósil, p. ej. carbón, se calcina con un gas de combustión rico en oxígeno, en particular con oxígeno técnicamente puro o con aire enriquecido en oxígeno (proceso de gas combustible y oxígeno). La proporción de oxígeno de este gas combustible asciende, p. ej., a 95 hasta 99,9% en vol. El gas de humo que resulta en este caso contiene principalmente dióxido de carbono con una proporción de aprox. 70 a 85% en vol. El objetivo de estos nuevos conceptos es comprimir el dióxido de carbono que resulta durante la combustión de los combustibles fósiles y presente de forma concentrada en el gas de humo en yacimientos adecuados, en particular en determinados estratos rocosos o estratos conductores de agua salina y, por consiguiente, limitar la expulsión de dióxido de carbono a la atmósfera. Con ello, se ha de reducir el efecto nocivo para el clima de los gases invernadero tal como dióxido de carbono. Centrales eléctricas de este tipo se designan en el mundo científico como las denominadas centrales "Oxyfuel" ("de combustible oxigenado").

25 Dado que también los gases de humo de estas centrales eléctricas contienen, junto a dióxido de carbono, otros componentes nocivos para el medio ambiente, en el caso de centrales eléctricas habituales se requiere una purificación de los gases de humo con el fin de cumplir las prescripciones de emisión legislativas para emisiones de gases de escape a la atmósfera o bien los requisitos en relación con el almacenamiento de dióxido de carbono. En particular, durante el transporte del gas de escape rico en dióxido de carbono en tuberías para un aprovechamiento ulterior o almacenamiento, así como en la incorporación en formaciones rocosas se han de observar valores máximos determinados para el contenido en dióxido de azufre y óxido de nitrógeno. En el caso de los conceptos hasta ahora conocidos tiene lugar, por lo tanto, en etapas consecutivas una eliminación del polvo, eliminación del óxido de nitrógeno y desulfuración del gas de humo. A continuación de esta purificación del gas de humo se comprime el gas de escape rico en dióxido de carbono, así preparado, con el fin de ser aportado para un aprovechamiento o almacenamiento ulterior. La eliminación de las impurezas tiene lugar, por consiguiente, también aquí en una zona exenta de presión antes de la compresión del gas de escape.

35 Corrientes gaseosas con contenido en dióxido de carbono resultan también en otras instalaciones de hogares grandes que son hechas funcionar con combustibles fósiles. A ellas pertenecen, p. ej., hornos industriales, calderas de vapor e instalaciones grandes térmicas similares para la generación de energía o de calor. Es imaginable el que también instalaciones de este tipo sean hechas funcionar con oxígeno o aire enriquecido en oxígeno, de modo que se forman corrientes de gases de escape ricas en dióxido de carbono de las que se separa el dióxido de carbono y se aporta para un aprovechamiento o almacenamiento (p. ej. mediante compresión en el subsuelo). En este caso se han de considerar asimismo valores máximos para el contenido en azufre y óxido de nitrógeno.

45 En el documento EP 1 790 614 A1 se describe un procedimiento para la eliminación, en particular simultánea, de dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) y óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) de dióxido de carbono gaseoso, en el que, bajo presión elevada y en presencia de oxígeno molecular (O<sub>2</sub>) y agua, el SO<sub>2</sub> se transforma en ácido sulfúrico y el NO<sub>x</sub> se transforma en ácido nítrico. El ácido sulfúrico y el ácido nítrico resultantes son separados del dióxido de carbono gaseoso, produciéndose gas dióxido de carbono exento de SO<sub>2</sub> y pobre en NO<sub>x</sub>. Este procedimiento está previsto también para la purificación de gases de escape de una central eléctrica que trabaja según el proceso de gas combustible y oxígeno (central eléctrica "Oxyfuel"), en la que resulta gas de humo rico en dióxido de carbono. Lo desventajoso en el caso de este procedimiento conocido es que se producen ácidos que suponen considerables problemas en su tratamiento ulterior o eliminación. En particular, se puede producir una corrosión de los aparatos y tuberías que conducen el producto, lo cual tiene como consecuencia un coste incrementado de material y/o efectos adversos durante el funcionamiento. Además, los ácidos, que se presentan en forma de mezcla, deben ser tratados como producto de desecho, en la medida en que no es posible tratamiento complejo alguno con el fin de un aprovechamiento ulterior.

Misión de la presente invención es configurar un procedimiento del tipo mencionado al comienzo de modo que se posibilite de forma rentable una eliminación eficaz de las impurezas a partir de la corriente gaseosa, sin que con ello resulten productos secundarios nocivos para el medio ambiente.

5 Este problema se resuelve, de acuerdo con la invención, debido a que la impureza se hace reaccionar, a una presión elevada de al menos 2 bar mediante reacción con el oxígeno presente en la corriente gaseosa y con al menos un componente de carácter básico del detergente para formar al menos una sal, la cual es separada por lavado en forma de sal disuelta.

10 Con esta realización del procedimiento resulta la posibilidad de eliminar impurezas, en particular  $\text{NO}_x$  y  $\text{SO}_x$ , mediante un lavador el cual puede ser integrado en combinación con un refrigerante directo en una fase del gas de escape.

15 Con respecto a los métodos hasta ahora aplicados para la purificación de corrientes gaseosas, en particular de gases de escape de centrales eléctricas por medio de lavados alcalinos, resultan considerables mejoras técnicas e industriales. En virtud del aumento de presión, la reacción de las impurezas para formar sales disueltas discurre de forma automática y acelerada, de modo que en conjunto se mejora la eficacia de la purificación del gas de escape. Por ejemplo, el aumento de presión posibilita una oxidación acelerada de  $\text{NO}$  en  $\text{NO}_2$  mediante el oxígeno presente en la corriente gaseosa, sin que deban añadirse agentes oxidantes adicionales ni deba anteponerse una etapa  
20 previa catalítica para la oxidación. Con ello se favorece finalmente la separación por lavado en forma de sal nitrito o bien nitrato.

A diferencia del estado conocido de la técnica conforme al documento EP 1 790 614 A1, en el procedimiento de acuerdo con la invención no se producen ácidos. Los problemas de corrosión y de manipulación ligados a los  
25 ácidos pueden evitarse, por lo tanto, con la invención. Esto se consigue debido a que se utiliza un detergente que contiene componentes de carácter básico. Mediante la reacción de los componentes de carácter básico con las impurezas tales como  $\text{NO}_2$  y  $\text{SO}_2$ , éstas se transforman en sales y se separan por lavado en forma de sales disueltas.

30 Los componentes de carácter básico pueden añadirse a la corriente gaseosa en forma disuelta o no disuelta antes del lavado, con el fin de reducir adicionalmente el riesgo de una corrosión mediante los ácidos resultantes antes de la eliminación propiamente dicha de las impurezas. Para ello, se puede añadir, por ejemplo, amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) en forma de disolución o en forma gaseosa antes del lavado, de modo que los ácidos formados son transformados  
35 inmediatamente en sales.

Preferiblemente, se utiliza un detergente que en calidad de componente de carácter básico contiene al menos amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) y/o lejía de sosa ( $\text{NaOH}$ ).

40 El lavado está en condiciones de eliminar simultáneamente  $\text{SO}_2$  y  $\text{SO}_3$  así como  $\text{NO}_x$ . En tal caso, el lavado puede tener lugar como purificación fina según aplicaciones de desulfuración y eliminación del óxido de nitrógeno habituales, o bien reemplazar a una o a las dos aplicaciones. Convenientemente, el lavado tiene lugar al final de una cadena de purificación para la corriente gaseosa. Según ello, al lavado se antepone, bajo presión elevada, en particular una eliminación de polvo y una desulfuración de la corriente gaseosa en una zona casi exenta de presión. Con ello, la corriente gaseosa aportada al lavado está ampliamente exenta de polvo y de azufre, con lo  
45 que el lavado puede disponerse de manera preestablecida a las impurezas remanentes, en particular óxidos de nitrógeno. La eliminación del óxido de nitrógeno catalítica (p. ej. SCR), antepuesta habitualmente a la desulfuración, puede entonces suprimirse y reemplazarse por el lavado de acuerdo con la invención, dispuesto a continuación. El detergente cargado con las sales puede aportarse a otras aplicaciones. Por ejemplo, puede servir como material de partida para fertilizantes. Preferiblemente, al menos una parte del detergente cargado con la sal disuelta o bien con las sales disueltas se hace reaccionar y/o regenera en una forma depositable. En el caso de la  
50 regeneración, nitrito de amonio puede descomponerse térmica y/o catalíticamente en  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .

Ventajas particulares resultan en la aplicación de la invención instalaciones de hogares grandes, en particular  
55 centrales eléctricas que trabajan según el proceso del gas combustible y oxígeno (las denominadas instalaciones "Oxyfuel"). En el caso de este tipo de instalaciones está prevista ya una compresión del gas de escape rico en dióxido de carbono con el fin de poder aportar éste para un aprovechamiento o almacenamiento. Esta compresión del gas de escape puede aprovecharse para los fines de la invención de una manera técnicamente elegante. Según ello, el lavado del gas de escape tiene lugar en la zona de esta compresión del gas de escape a presión elevada.

En el caso de esta variante particularmente preferida de la invención, la corriente de gas de escape comprimida es formada, por lo tanto, por una corriente de gas de escape rica en dióxido de carbono de una instalación de hogar grande, en particular una central térmica, siendo calcinados en la instalación de hogar grande combustibles fósiles con un gas combustible que presenta una mayor porción de oxígeno que el aire.

5 En este caso es conveniente devolver a la combustión una parte de la corriente gaseosa rica en dióxido de carbono antes de la compresión de la corriente gaseosa. Esto determina, por una parte, en virtud de la disminución de la temperatura de combustión, una reducción de la formación de óxido de nitrógeno durante la combustión. Por otra parte, se reduce la corriente de volumen de gas aportada al lavado, lo cual facilita el diseño del lavado. En tal caso, el retorno de gas puede tener lugar delante o detrás de una unidad de desulfuración de gases de humo (REA) que está preferiblemente antepuesta a la compresión de la corriente gaseosa.

10 Después del lavado, la corriente gaseosa comprimida, rica en dióxido de carbono y ampliamente liberada de impurezas, puede ser aportada para un aprovechamiento y/o almacenamiento. Para ello, puede ser transportada, por ejemplo, a través de tuberías a un lugar de uso y ser comprimida allí en estratos rocosos del subsuelo o en estratos conductores de agua salina, sin que exista el riesgo de una corrosión de las tuberías ni de una influencia negativa de formaciones rocosas por la acción de óxidos de nitrógeno.

15 El lavado se realiza preferiblemente a una presión entre 10 y 60 bar, de manera particularmente preferida entre 20 y 40 bar.

Además, el lavado tiene lugar ventajosamente a una temperatura en el intervalo de 10 a 120°C, de manera particularmente preferida en el intervalo de 10 a 35°C.

25 La corriente gaseosa presenta preferiblemente un contenido en oxígeno en un intervalo de 2 a 20% en vol, en particular de 3 a 6% en vol.

30 Antes del lavado puede llevarse a cabo ya una oxidación de NO a NO<sub>2</sub> en la fase gaseosa. Para ello, mediante medidas constructivas se puede crear el tiempo de permanencia necesario. Para acelerar la reacción de NO a NO<sub>2</sub> puede emplearse también un catalizador. Además, mediante la alimentación de un aditivo puede llevarse a cabo una reacción de NO<sub>2</sub> a nitríto o bien nitrato.

35 Una ejecución particularmente preferida de la invención prevé añadir al detergente al menos una sustancia que fomente el intercambio de sustancias mediante un aumento de la superficie. Por ejemplo, para ello se pueden emplear partículas de carbón. Preferiblemente, se utilizan sustancias que sirvan como catalizador o como soporte para un catalizador. Con ello, se pueden catalizar, en particular, las etapas de oxidación que tienen lugar.

40 La corriente gaseosa es enfriada convenientemente por medio de agua refrigerante o agua fría procedente de una instalación frigorífica. El tal caso, se utiliza ventajosamente un lavador que presente empaquetamientos, suelos o cuerpos de relleno estructurados. Además, el lavador comprende preferiblemente varios lechos de columnas con una distribución repetitiva. De manera particularmente preferida, el lecho de columnas más inferior es hecho funcionar como elemento enfriador de agua con el fin de la disminución de la temperatura de la corriente gaseosa rica en dióxido de carbono. En tal caso, agua en exceso, en particular condensado procedente de la corriente gaseosa rica en dióxido de carbono es entregada al lavado de carácter básico situado por encima.

45 De acuerdo con un perfeccionamiento de la idea de la invención, el lavado no se lleva a cabo en la corriente gaseosa prevista para el aprovechamiento o almacenamiento ulterior, comprimida y rica en dióxido de carbono, sino en una corriente gaseosa derivada de ésta después de la compresión, con un contenido reducido en dióxido de carbono. Esta corriente gaseosa prevista para la emisión a la atmósfera se designa en los círculos científicos como gas de "ventilación". En el caso de esta variante, a continuación de la compresión está conectada una etapa de purificación, en particular criogénica, en la que son separados los componentes del gas que, p. ej., no pueden ser comprimidos. De este modo resulta una corriente gaseosa con un contenido incrementado en dióxido de carbono que es aportada para el aprovechamiento o almacenamiento ulterior, y una corriente gaseosa separada con un contenido reducido en dióxido de carbono, la cual es expulsada a la atmósfera. La corriente gaseosa mencionada en último lugar presenta una porción elevada de óxido de nitrógeno, de modo que antes de la expulsión a la atmósfera debe ser purificada. Dado que la corriente gaseosa ya está comprimida, en el caso de esta variante del procedimiento el lavado se lleva a cabo preferiblemente en esta corriente gaseosa derivada.

En esta forma de realización resulta como ventaja particular el que los óxidos de nitrógeno están limitados en la corriente gaseosa más pequeña a un valor límite permisible antes del punto de emisión. Las elevadas concentraciones presentes en esta corriente gaseosa y el elevado contenido en oxígeno (p. ej. 15% en vol) favorecen la reacción de NO para formar NO<sub>2</sub>. En virtud de la corriente gaseosa limpia resulta un producto casi puro, el cual puede ser aprovechado ulteriormente. Además de ello, es ventajoso que la corriente gaseosa salga ya fría de la purificación criogénica con una condensación parcial, separación y evaporación de retorno.

En general, la invención ofrece toda una serie de ventajas adicionales:

En virtud de la compresión de la corriente gaseosa y, eventualmente, del retorno de una parte de la corriente gaseosa a la central eléctrica se reduce la corriente en volumen que conduce al lavado, con lo cual se posibilita un menor tamaño constructivo de los aparatos. Además, el lavado puede integrarse en una refrigeración directa ya presente.

Finalmente, resulta además una ventaja esencial de la invención debido a que sólo se forman sales, en particular nitritos/nitratos y sulfitos/sulfatos que pueden ser aprovechados ulteriormente (p. ej. en la industria de los fertilizantes). Por lo tanto, no resultan problemas de eliminación. Con ello resultan, en el caso de un lavado de desulfuración del gas de humo antepuesto al lavado a presión, posibilidades de comercialización mejoradas, ya que en las sales separadas por lavado son de esperar pocas impurezas. Resulta un producto definido que está casi exento de sulfato, cloruros, mercurio y polvo.

Como ejecución alternativa resulta la posibilidad de degradar las sales de nitrito formadas. Para ello, nitrito de amonio es descompuesto térmicamente o catalíticamente en N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. Preferiblemente, la regeneración tiene lugar a 30°C-120°C, de manera particularmente preferida a 50°C-80°C. Con ello se da la opción de establecer, en caso necesario, un sistema sin corrientes de salida adicionales y, con ello, una independencia en el mercado.

Respecto al procedimiento conocido por el documento EP 1 790 614 A1 resultan, en virtud del funcionamiento de acuerdo con la invención del lavado a presión con componentes detergentes de carácter básico en particular considerables mejoras en relación con los siguientes criterios:

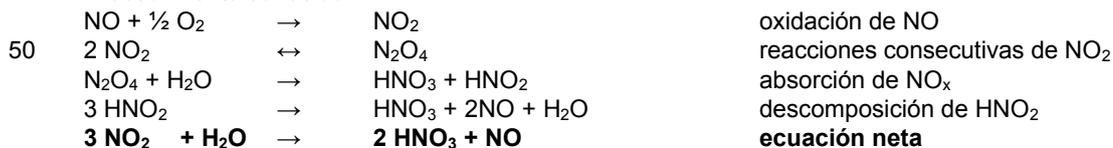
1. Problemática de la corrosión:

En el procedimiento conocido resulta en el primer lavador una mezcla de ácidos que establece elevados requisitos al material utilizado. Por ejemplo, se ha de prever una empuadura o un recubrimiento con material sintético. Mediante el empleo de acuerdo con la invención de componentes detergentes de carácter básico se forman en lugar de ácidos de acción corrosiva sales o bien disoluciones salinas que no atacan a los componentes habituales de la instalación, cuyo pH puede ser controlado. Por lo tanto, se puede recurrir a materiales más favorables.

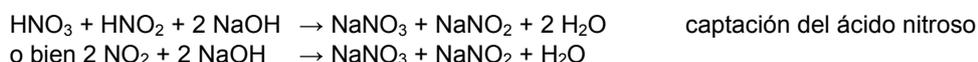
2. Tasa de separación por lavado de NO<sub>x</sub>:

El procedimiento conocido utiliza agua como medio de lavado, debiendo oxidarse por completo NO en NO<sub>2</sub> soluble en agua y debiendo oxidarse de nuevo el NO que resulta durante la descomposición del ácido nitroso. Con el fin de alcanzar valores bajos de NO<sub>x</sub> en la salida del lavador, son necesarios tiempos de permanencia correspondientes para una oxidación continua del NO, así como una re-oxidación del NO liberado. Este efecto es compensado en el procedimiento de acuerdo con la invención en virtud de los componentes detergentes de carácter básico, dado que el ácido nitroso puede ser captado en forma de nitrito soluble en agua. En lo que sigue se ha de explicar esta relación con ayuda de una comparación de las ecuaciones de reacción de las reacciones que discurren:

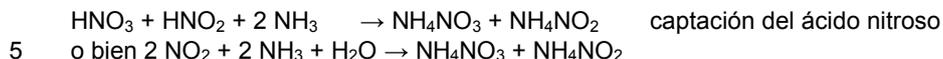
Procedimiento conocido:



Procedimiento de acuerdo con la invención (ejemplo: NaOH como componente detergente):



Procedimiento de acuerdo con la invención (ejemplo: NH<sub>3</sub> como componente detergente):



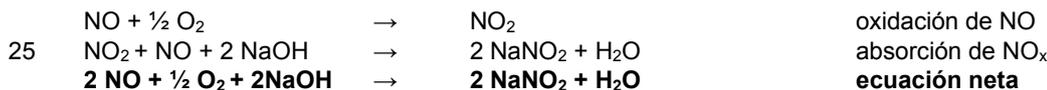
10 En el caso del uso de acuerdo con la invención de medios detergentes alcalinos, el ácido nitroso es captado antes de su descomposición y es transformado en una sal nitrito soluble en agua. Esto acorta el tiempo de permanencia necesario en el lavador.

3. Tamaño constructivo:

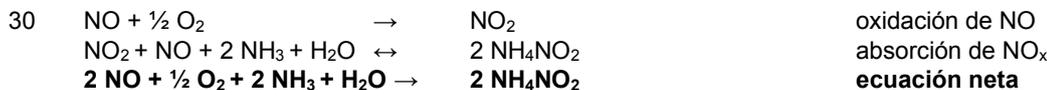
15 Dado que sólo el NO<sub>2</sub> puede ser separado por lavado con agua, en el procedimiento conocido el tamaño del lavador depende de la velocidad de la oxidación de NO y del contenido en NO<sub>x</sub> a alcanzar.

20 En el caso del uso de acuerdo con la invención de medios detergentes alcalinos no es necesario, por el contrario, una oxidación completa en NO<sub>2</sub> soluble en agua. Es suficiente con una relación equimolar de NO y NO<sub>2</sub> con el fin de separar por lavado NO<sub>x</sub> en forma de nitrito en una disolución acuosa. Este efecto reduce de nuevo el tiempo de permanencia y disminuye el modo constructivo del lavador. Las siguientes ecuaciones de reacción explican esta relación:

Procedimiento de acuerdo con la invención (ejemplo: NaOH como componente detergente):



Procedimiento de acuerdo con la invención (ejemplo: NH<sub>3</sub> como componente detergente):



35 4. Catalizadores y agentes oxidantes:

El lavado a presión de acuerdo con la invención con componentes detergentes de carácter básico tiene ventajas adicionales con respecto a otros procesos. Por norma general, en el caso de la separación por lavado de sustancias nocivas por medio de lavadores se agrega un agente oxidante o se antepone una etapa previa para la oxidación parcial o completa por medio de catalizador, agentes oxidantes o formadores de radicales, con el fin de transformar las sustancias nocivas en una forma soluble en agua.

40 En el caso de un lavado a presión realizado con componentes de carácter básico se suprimen por completo los catalizadores o bien agentes oxidantes, dado que la oxidación de NO tiene lugar automáticamente por medio del oxígeno presente bajo presión y se acelera paralelamente a la separación por lavado en forma de nitrito o bien nitrato.

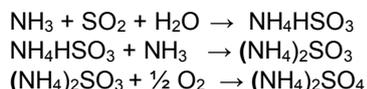
45 5. Eliminación simultánea de SO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub>:

El documento EP 1 790 614 A1 describe principalmente, junto a una separación por lavado única de NO<sub>x</sub>, la eliminación simultánea de SO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub>. En este caso, el NO<sub>2</sub> actúa como catalizador para la oxidación de SO<sub>2</sub>. Sólo después de una oxidación completa de los óxidos de azufre y de su separación por lavado en forma de ácido, puede iniciarse la oxidación de NO con el fin de separar por lavado NO<sub>2</sub> en forma de ácido. Resulta una mezcla a base de diferentes ácidos. En el caso de utilizar componentes detergentes de carácter básico, ya no es necesaria una oxidación completa del SO<sub>2</sub>, ya que éste es separado por lavado en el ejemplo de amoníaco en forma de bisulfito de amonio. Por consiguiente, también en este caso se puede acortar el tiempo de permanencia. Resulta una mezcla a base de sales disueltas en agua. Esta circunstancia se explica con ayuda de las siguientes ecuaciones de reacción:

Procedimiento conocido (oxidación del SO<sub>2</sub>):



5 Procedimiento de acuerdo con la invención (ejemplo: amoníaco como componente detergente):



10

Procedimiento de acuerdo con la invención (ejemplo: NaOH como componente detergente):



15

Adicionalmente, en el caso de utilizar un aditivo de carácter básico (p. ej.  $\text{NH}_3$ ) resulta una mezcla a base de sulfato/sulfito y nitrato/nitrito de amonio. Esta mezcla puede oxidarse por completo con escasa complejidad y puede emplearse como fertilizante mixto. En el caso del procedimiento conocido por el documento EP 1 790 614 A1, por el contrario, en el caso de la eliminación simultánea de sustancias nocivas precipita una mezcla de ácidos que, para una comercialización, presupone una separación y concentración de los ácidos individuales.

20

La invención se adecua para todas las instalaciones de hogares grandes imaginables en los que resulten corrientes gaseosas con contenido en dióxido de carbono. A ellas pertenecen, p. ej., centrales eléctricas hechas funcionar con combustibles fósiles, hornos industriales, calderas de vapor e instalaciones grandes térmicas similares para la generación de energía y/o calor. Con particular ventaja, la invención puede emplearse en instalaciones de hogares grandes que son abastecidas con oxígeno técnicamente puro o aire enriquecido en oxígeno como gas combustible y en las que, por consiguiente, resultan corrientes de gases de escape con elevadas concentraciones de dióxido de carbono. En particular, la invención se adecua para las denominadas centrales eléctricas a base de carbón, pobres en  $\text{CO}_2$ , que son hechas funcionar con oxígeno como gas combustible (centrales eléctricas "Oxyfuel") y en las que se separa el dióxido de carbono contenido en el gas de escape en elevada concentración y se comprime en el subsuelo ("tecnología de captura de  $\text{CO}_2$ ").

25

30

En lo que sigue, la invención se ha explicar con mayor detalle con ayuda de ejemplos de realización representados esquemáticamente en las figuras:

35

Muestran:

La Figura 1 una comparación de diagramas de bloques de una purificación de gas de humo según el estado conocido de la técnica (A) con dos variantes de la invención (B y C)

40

La Figura 2 una vista en detalle de una purificación de gas de humo con lavado a presión en la corriente de gas de escape comprimida

En la **Figura 1** se representa como realización **A**, una purificación de gas de humo según el estado conocido de la técnica. En este caso, el gas de escape (gas de humo) de una caldera de combustión K de una central eléctrica es aportado primeramente a una eliminación de polvo por medio de una unidad de filtro F. A continuación, tiene lugar una desulfuración en una unidad de desulfuración REA (p. ej. en un lavador). La unidad de desulfuración REA está dispuesta a continuación en una unidad de oxidación de óxido de nitrógeno OX, en la que los óxidos de nitrógeno son oxidados, p. ej., por medio de un catalizador o mediante la adición de un agente oxidante. A continuación de ello, tiene lugar una separación por lavado de los óxidos de nitrógeno en un lavador W. En función del procedimiento, la unidad de oxidación puede combinarse con el lavador y puede tener lugar tanto una desulfuración simultánea como también una eliminación del óxido de nitrógeno. Una parte del gas de escape purificado es devuelta a través de la tubería de retorno Y a la caldera de combustión K de la central eléctrica.

45

50

En el presente ejemplo se ha de tratar de una central eléctrica que trabaja según el procedimiento de gas combustible y oxígeno (la denominada central eléctrica "Oxyfuel"). En tal caso, el carbón se calcina con oxígeno técnicamente puro (contenido en oxígeno en el gas combustible > 95% en vol). El gas de escape rico en dióxido de carbono de esta combustión ha de comprimirse en una gran parte en estratos rocosos del subsuelo con el fin de

55

reducir las emisiones de dióxido de carbono a la atmósfera y los efectos nocivos para el clima ligados con ello (efecto invernadero). Para ello, el gas de escape preparado en las etapas de purificación arriba descritas es comprimido por medio de un compresor V y es aportado primeramente a una purificación R criogénica, en la que se separan los componentes no comprimibles y se retiran en forma de corriente gaseosa G (gas de “ventilación”).

5 La corriente de gas de escape rica en dióxido de carbono remanente se conduce finalmente, p. ej., a través de tuberías y recipientes de almacenamiento intermedios, para la compresión P.

En el caso de esta purificación habitual del gas de humo, la eliminación de sustancias nocivas tiene lugar, por consiguiente, en la zona casi exenta de presión antes de la compresión del gas de escape.

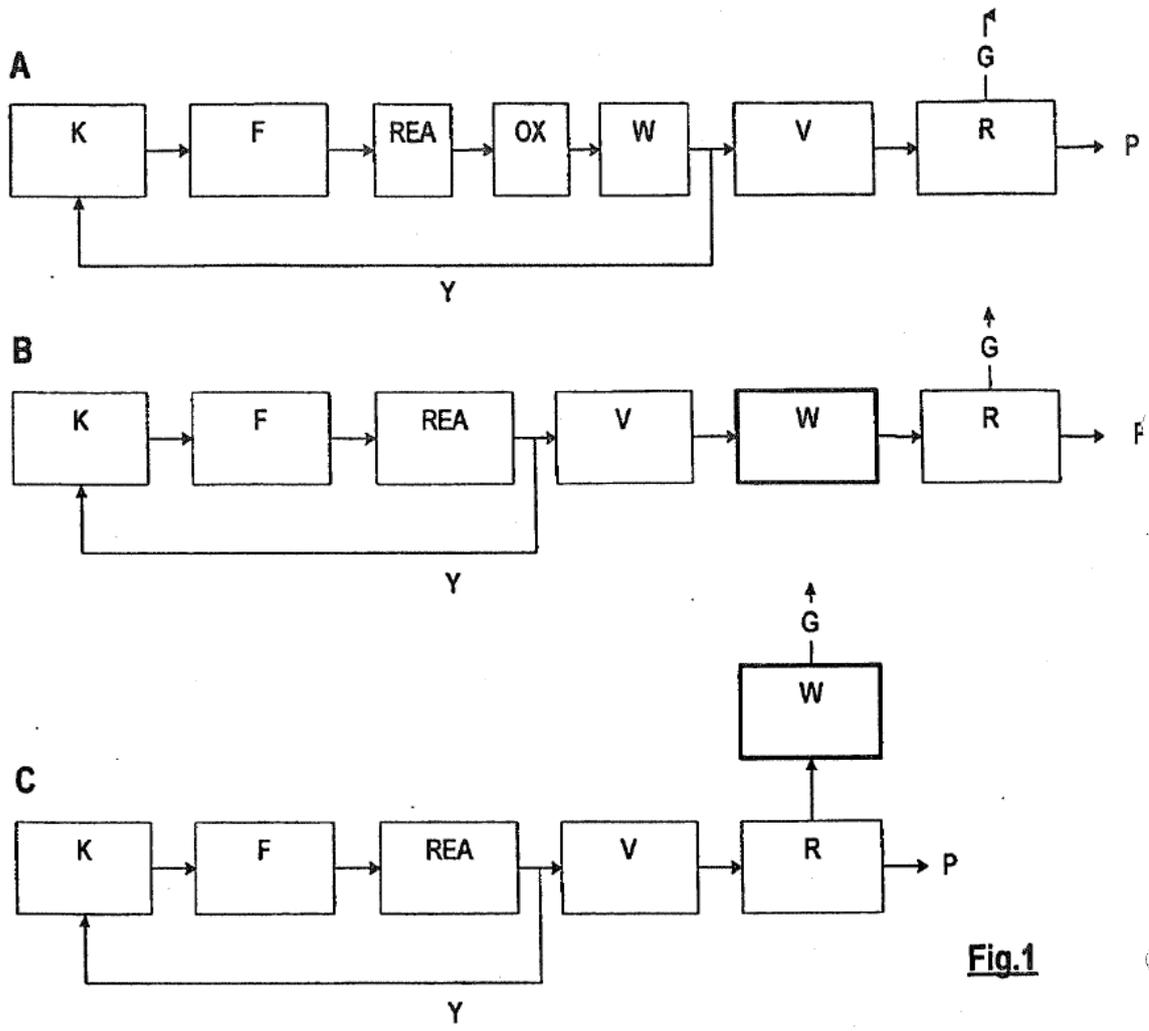
10 En la realización **B** se muestra, para fines comparativos, una purificación de gas de humo según la invención, en la que un lavado a presión de carácter básico en la corriente de gas de escape tiene lugar después de la compresión V. En este caso, al igual que en la realización A, se parte de una central eléctrica que trabaja según el procedimiento de gas combustible y oxígeno (central eléctrica “Oxyfuel”). El gas de escape rico en dióxido de carbono que resulta en la caldera de combustión K es desprovisto de polvo, análogamente a la realización A, primeramente en un dispositivo de filtro F y, a continuación, es sometido a una desulfuración del gas de humo REA. Una parte del gas de escape, así preparado, es devuelta a través de la tubería de retorno Y a la caldera de combustión K para disminuir la temperatura de combustión y, por consiguiente, para reducir la formación de óxido de nitrógeno. La corriente de gas de escape es aportada a un compresor V. La corriente de gas de escape comprimida es conducida para el lavado a presión de carácter básico a una unidad de lavado W. El gas de escape ampliamente liberado de óxidos de nitrógeno es dividido entonces en una etapa de purificación R criogénica, en una corriente de gas G que contiene los componentes no comprimibles, y en una corriente de gas de escape rica en dióxido de carbono y ampliamente exenta de óxido de nitrógeno que está prevista para la compresión P. A diferencia de la purificación habitual del gas de humo conforme a la realización A, en lugar de la eliminación del óxido de nitrógeno en la zona casi exenta de presión tiene lugar por consiguiente un lavado de carácter básico W a una presión elevada después de la compresión de la corriente de gas de escape en el compresor V.

En la realización **C** se muestra una variante de la invención en la que el lavado a presión W de carácter básico tiene lugar en la corriente de gas G derivada (gas de “ventilación”). Esta variante se diferencia de la realización **B** debido a que la corriente de gas de escape comprimida en el compresor V no es aportada directamente al lavado a presión W, sino que primeramente es tratada en la purificación R criogénica. En tal caso, los componentes no comprimibles son separados de la corriente de gas de escape. La corriente de gas G separada contiene una porción reducida de dióxido de carbono y una porción incrementada de óxidos de nitrógeno. Para la eliminación amplia de los óxidos de nitrógeno a partir de la corriente de gas G prevista para la expulsión a la atmósfera, los óxidos de nitrógeno se transforman en el lavado a presión W en sales disueltas y se separan por lavado. La corriente de gas G, así purificada, puede entonces expulsarse al entorno. La corriente de gas de escape remanente con un contenido incrementado en dióxido de carbono es aportada a la compresión P.

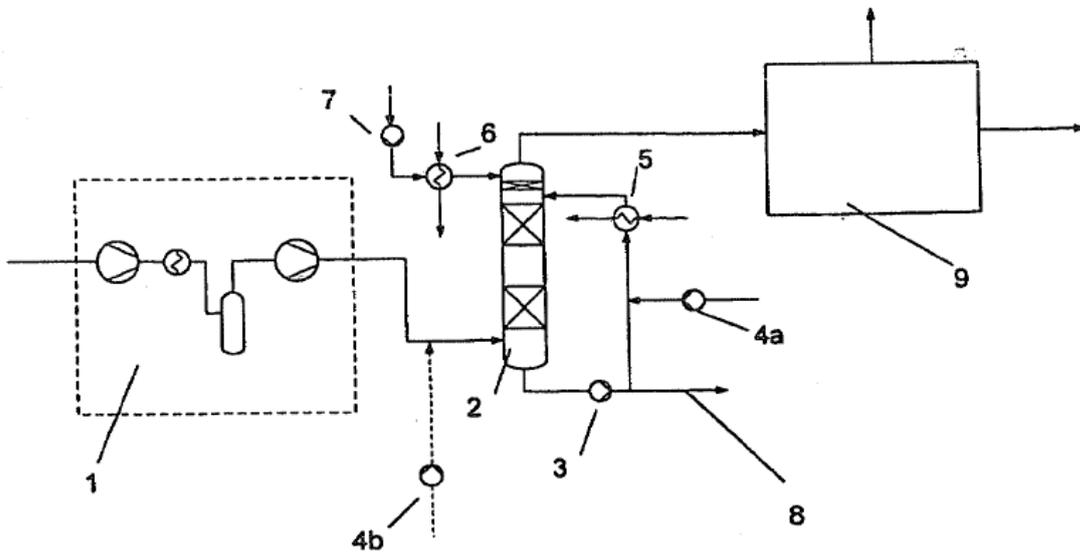
En la **Figura 2** se muestra una vista en detalle de la compresión y lavado de la corriente de gas de escape. En este caso, la disposición corresponde a la realización B mostrada en el diagrama de bloques de la Figura 1. El gas de humo rico en dióxido de carbono y previamente purificado en la eliminación de polvo y desulfuración no representadas, se comprime en el presente ejemplo de realización en un compresor 1 con refrigeración intermedia a la presión deseada de 20 a 40 bar. El NO presente reaccionará para formar NO<sub>2</sub> mediante la presión elevada, suficiente tiempo de permanencia y bajo la presencia de oxígeno. El gas bruto de CO<sub>2</sub> se enfría bruscamente en el lavador 2 después de la última etapa del compresor. Con el fin de proteger al material de los aparatos frente a ácidos condensados, eventualmente puede alimentarse el aditivo de carácter básico después de las etapas de compresor a través de una tubería 4b. En el lavador 2 el gas es conducido en contracorriente en contra del medio detergente. El medio detergente es añadido al lecho más superior en un retorno 3. En este retorno el aditivo de carácter básico es alimentado a través de una tubería 4a. A través de los refrigeradores 5 y 6 se ajusta la temperatura a través del lavador 2. La columna de lavado contiene como lecho más superior un lavado con agua 7 adicional y un desnebulizador para la retención del material arrastrado. Una disolución salina es retirada continuamente a través de la tubería 8. La corriente de CO<sub>2</sub> purificada es aportada entonces al subsiguiente secado, la purificación 9 criogénica (condensación parcial y retro-evaporación) y a una compresión ulterior. Las concentraciones de óxido de nitrógeno y dióxido de azufre en el gas de “ventilación” y en la corriente de producto de CO<sub>2</sub> corresponden a las concentraciones permitidas y requeridas.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1.- Procedimiento para eliminar al menos una parte de al menos una impureza que comprende, en particular, un compuesto químico del grupo de los óxidos de azufre ( $\text{SO}_x$ ) y/u óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) a partir de una corriente gaseosa con contenido en oxígeno mediante separación por lavado con al menos un detergente, caracterizado porque la impureza se hace reaccionar, a una presión elevada de al menos 2 bar mediante reacción con el oxígeno presente en la corriente gaseosa y al menos un componente de carácter básico del detergente para formar al menos una sal, la cual es separada por lavado en forma de sal disuelta.
- 10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la corriente gaseosa se forma por una corriente de gas de escape rica en dióxido de carbono de una instalación de hogar grande, en particular de una central eléctrica, y en la instalación de hogar grande se calcinan combustibles fósiles con un gas combustible que presenta una mayor porción de oxígeno que el aire.
- 15 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque una parte de la corriente gaseosa rica en dióxido de carbono es devuelta a la combustión antes de la compresión de la corriente gaseosa.
- 20 4.- Procedimiento según la reivindicación 2 ó 3, caracterizado porque la corriente gaseosa rica en dióxido de carbono comprimida es aportada después del lavado para un aprovechamiento o almacenamiento.
- 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se utiliza un detergente que en calidad de componente de carácter básico contiene al menos amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) y/o lejía de sosa ( $\text{NaOH}$ ).
- 25 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque al menos una parte del detergente cargado con la sal disuelta se hace reaccionar y/o se regenera en una forma depositable.
- 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el lavado se lleva a cabo a una presión entre 10 y 60 bar, en particular entre 20 y 40 bar.
- 30 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el lavado se lleva a cabo a una temperatura de 10 a 120°C, en particular de 10 a 35°C.
- 35 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la corriente gaseosa presenta un contenido en oxígeno en un intervalo de 2 a 20% en vol., en particular de 3 a 6% en vol.
- 10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque antes del lavado se lleva a cabo una oxidación de NO en  $\text{NO}_2$  y mediante la alimentación de un aditivo se lleva a cabo la reacción para formar nitrito o bien nitrato.
- 40 11.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque al detergente se añade al menos una sustancia que fomenta el intercambio de sustancias mediante el aumento de la superficie.
- 45 12.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque se añade una sustancia que sirve como catalizador o como soporte para un catalizador.
- 50 13.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 12, caracterizado porque la corriente gaseosa rica en dióxido de carbono comprimida se aporta a una etapa de purificación, de la que se retira una corriente gaseosa con contenido elevado en dióxido de carbono, la cual es aportada para el aprovechamiento o almacenamiento, y se retira una corriente gaseosa con contenido reducido en dióxido de carbono que es expulsada a la atmósfera, llevándose a cabo el lavado en la corriente gaseosa con un contenido reducido en dióxido de carbono.



**Fig.1**



**Fig. 2**