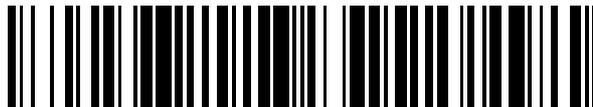


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 460 690**

51 Int. Cl.:

B01D 53/02 (2006.01)

B01D 53/75 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.07.2011 E 11173001 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.03.2014 EP 2404658**

54 Título: **Separación de NO₂ mediante adsorción selectiva de gas de combustión derivado de oxi-combustibles**

30 Prioridad:

08.07.2010 US 832117

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

14.05.2014

73 Titular/es:

**AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC. (100.0%)
7201 HAMILTON BOULEVARD
Allentown, PA 18195-1501, US**

72 Inventor/es:

**WRIGHT, ANDREW DAVID;
FOGASH, KEVIN BOYLE;
WHITE, VINCENT;
KLOOSTERMAN, JEFFREY WILLIAM;
GOLDEN, TIMOTHY CHRISTOPHER y
HIGGINBOTHAM, PAUL**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 460 690 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

Separación de NO₂ mediante adsorción selectiva de gas de combustión derivado de oxi-combustibles

5 La presente invención se refiere a un método para separar al menos dióxido de nitrógeno (NO₂) del dióxido de carbono gaseoso que comprende NO_x y al menos un gas “no condensable” como contaminantes. El método habitualmente separa también del gas de alimentación uno, o más, de al menos NO, N₂O, agua, SO_x y CO, si están presentes en el gas como contaminantes adicionales. La invención tiene una aplicación particular en la purificación del dióxido de carbono bruto, concretamente del gas de combustión generado por la combustión de tipo oxi-combustible de combustibles tales como hidrocarburos, combustibles carbonosos y biomasa. El método tiene una particular aplicación en el tratamiento del gas de combustión procedente de una central energética en la que se quema carbón pulverizado en una caldera para producir vapor destinado a la generación de energía eléctrica.

15 El término “SO_x” significa óxidos de azufre e incluye dióxido de azufre (SO₂) y trióxido de azufre (SO₃). El término “NO_x” significa óxidos de nitrógeno, e incluyen principalmente NO y dióxido de nitrógeno (NO₂). Los NO_x pueden comprender uno o más óxidos de nitrógeno distintos, que incluyen N₂O, N₂O₄ y N₂O₃.

20 Se ha afirmado que una de las principales causas del calentamiento global es el aumento de la contaminación por gases que producen efecto invernadero en la atmósfera debida a efectos antropológicos. El principal gas que se está emitiendo y que produce efecto invernadero, el dióxido de carbono (CO₂), ha elevado su concentración en la atmósfera desde aproximadamente 270 ppm antes de la revolución industrial a la cifra actual de aproximadamente 378 ppm. Son inevitables los aumentos adicionales de la concentración de CO₂ hasta que se ponga freno a las emisiones de CO₂. Las principales fuentes de emisiones de CO₂ son las centrales de energía eléctrica accionadas por la quema de combustibles fósiles y los vehículos alimentados con combustibles procedentes del petróleo.

25 El uso de combustibles fósiles es necesario con el fin de continuar produciendo las cantidades de energía eléctrica que requieren las naciones para sostener sus economías y estilos de vida. Hay, por lo tanto, una necesidad de concebir medios mediante los que se pueda capturar el CO₂ procedente de las centrales de energía que queman combustibles fósiles, de manera que se pueda almacenar en vez de darle salida a la atmósfera. El almacenamiento se puede hacer en profundidades marinas; en una formación geológica tal como un acuífero salino; o una formación empobrecida en gas natural o de petróleo. Como alternativa, el CO₂ se podría usar para la recuperación mejorada del petróleo (EOR).

35 El proceso de tipo oxi-combustible busca mitigar los efectos nocivos de las emisiones de CO₂ produciendo un producto gaseoso de combustión neto, consistente en CO₂ y vapor de agua, mediante la combustión de un combustible carbonoso o hidrocarbonado en oxígeno puro. Este proceso dará como resultado la ausencia de nitrógeno (N₂) en los gases de combustión, junto con una temperatura de combustión muy alta que no será práctica en un horno o en una caldera. Con el fin de moderar la temperatura de combustión, parte de la corriente total del gas de combustión habitualmente se recicla, normalmente después de enfriarlo, de vuelta al quemador.

40 En el artículo titulado “*Oxy-combustion processes for CO₂ capture advanced supercritical PF and NGCC power plants*” (Dilon *et al*; presentado en GHGT-7, Vancouver, septiembre 2004), se describe un proceso de tipo oxi-combustible para la captura del CO₂ procedente de una caldera calentada quemando carbón pulverizado.

45 La combustión de tipo oxi-combustible produce gas de combustión sin depurar que contiene principalmente CO₂, junto con contaminantes tales como vapor de agua; gases “no condensables”, es decir gases procedentes de procesos químicos que no se condensan fácilmente por enfriamiento, tales como oxígeno (O₂) de combustión, y/o O₂, N₂ y argón (Ar) derivados de cualquier fuga de aire al sistema; y gases ácidos tales como SO₃, SO₂, cloruro de hidrógeno (HCl), NO y NO₂ producidos como productos de oxidación procedentes de componentes del combustible o por la combinación del N₂ y O₂ a alta temperatura. Las concentraciones precisas de las impurezas gaseosas presentes en el gas de combustión dependen de factores tales como la composición del combustible; el nivel de N₂ en la cámara de combustión; la temperatura de combustión; y el diseño del quemador y del horno.

55 En general, el CO₂ producto final, purificado, se producirá idealmente como una corriente de fluido a alta presión para el suministro a un gaseoducto para su transporte al almacenamiento o lugar de uso, por ejemplo en una EOR. El CO₂ se debe secar para evitar la corrosión de, por ejemplo, un gaseoducto de acero al carbono. Los niveles de impurezas del CO₂ no deben poner en peligro la integridad del lugar de almacenamiento geológico, en particular si el CO₂ se va a usar para la EOR, y el transporte y almacenamiento no deben infringir los tratados y reglamentaciones nacionales e internacionales que rigen el transporte y la eliminación de corrientes gaseosas.

60 Es, por lo tanto, necesario purificar el gas de combustión sin depurar procedente de la caldera u horno para separar el vapor de agua; SO_x; NO_x; las impurezas gaseosas solubles, tales como HCl; y los gases “no condensables” tales como O₂, N₂ y Ar, con el fin de producir el CO₂ producto final que será adecuado para el almacenamiento o uso.

En general, la técnica anterior en el área de la captura de CO₂ usando el proceso de tipo oxi-combustible se ha concentrado hasta ahora en la separación de los SO_x y NO_x aguas arriba del tren de compresión del CO₂ en un sistema de recuperación y purificación de CO₂, que usa el actual estado de la tecnología. La separación de los SO_x y NO_x se basa en los esquemas de desulfuración del gas de combustión (FGD), tal como la depuración con suspensiones de piedra caliza seguida de la oxidación al aire produciendo yeso, y la reducción de los NO_x usando una diversidad de técnicas tales como quemadores con emisión reducida de NO_x, sobrecalentamiento, o usando agentes reductores tales como amoníaco o urea a temperatura elevada, con o sin catalizadores. La separación de SO_x/NO_x usando tecnologías de desulfuración y reducción de NO_x está descrita en "Oxyfuel Combustion For Coal-Fired Power Generation With CO₂ Capture – Opportunities And Challenges" (Jordal *et al.*: GHGT-7, Vancouver, 2004). Semejante proceso se podía aplicar a calderas convencionales de carbón.

Los documentos WO 2009/010690 A y WO 2009/010691 A describen un método para la purificación de un gas de alimentación de dióxido de carbono, tal como un gas de combustión procedente de un proceso de combustión de tipo oxi-combustible. El método comprende un paso (a) de pre-tratamiento para separar al menos una de las impurezas del gas de combustión, un paso (b) de compresión para comprimir el gas de combustión, y un paso (c) de purificación del dióxido de carbono, en el que se produce dióxido de carbono líquido puro mediante enfriamiento y condensación parcial del gas en un ciclo frío. El método del documento WO 2009/010690 A se caracteriza por un paso de purificación para separar los NO_x y/o el agua proporcionada entre los pasos (a) y (c). Se describe que el paso de purificación puede implicar un sistema de adsorción que comprende un lecho adsorbente que se puede regenerar reciclando una porción del gas purificado producido en el sistema de adsorción.

Los documentos US 2009/0013871 A, US 2009/0013868 A, y US 2009/0013717 A, describen un método para purificar un gas de alimentación de dióxido de carbono crudo, tal como un gas de combustión procedente de un sistema de combustión de tipo oxi-combustible. El gas de alimentación se trata previamente a aproximadamente presión atmosférica para separar partículas y/o los SO_x, se comprime y luego se hace un tratamiento previo a presión elevada para separar agua y/o los NO_x. El gas es sometido luego a una purificación a baja temperatura para producir dióxido de carbono líquido. El paso de pre-tratamiento a alta presión puede implicar adsorción, y el gas usado para regenerar el sistema de adsorción se puede reciclar al sistema de combustión de tipo oxi-combustible.

El documento EP 0417922 A describe un método para purificar el dióxido de carbono gaseoso producido, por ejemplo, como subproducto gaseosos procedente de la producción de amoníaco o de hidrógeno, o procedente de procesos de fermentación. El gas de alimentación de dióxido de carbono se comprime y se seca usando un primer adsorbente, y el gas secado se enfría y se destila hasta formar fondos de dióxido de carbono líquido y una fracción de cabeza de residuos. El dióxido de carbono se recupera de la fracción de cabeza de residuos usando un segundo adsorbente y se recicla a la alimentación del compresor. Una porción del gas empobrecido en dióxido de carbono, procedente del segundo adsorbente se calienta y se usa para regenerar el primer adsorbente antes de darle salida a la atmósfera.

El documento US 5.614.000 A describe un ciclo combinado de adsorción con temperatura oscilante (TSA)/adsorción con presión oscilante (PSA), o ("TEPSA") para operar un sistema de adsorción para separar el agua y el dióxido de carbono procedentes del aire.

El documento US 2010/0024476 A1 describe un método para separar diversos contaminantes de un gas de combustión procedente de un sistema de combustión de tipo oxi-combustible.

Los documentos US 6.511.640 A, US 5.914.455 A, US 2003/0064014 A, y US 5.906.675 A describen lechos de adsorción, en capas, para separar impurezas tales como agua, hidrógeno (H₂), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono, NO_x e hidrocarburos trazas de las corrientes gaseosas, tales como el aire. Los lechos pueden comprender un lecho catalizador para convertir el CO en dióxido de carbono. Los catalizadores preferidos son catalizadores de tipo hopcalita.

El documento US 2003/164092 A describe un proceso para separar N₂O de una corriente gaseosa de alimentación en el que se hace pasar la corriente gaseosa de alimentación sobre un adsorbente que tiene un parámetro de difusión de nitrógeno de 0,12 s⁻¹ o superior, y una capacidad de N₂O de 79 mmol/g/atm o superior, a 30°C. Los adsorbentes adecuados incluyen zeolita CaX. El proceso tiene una aplicación particular en la pre-purificación del aire para separar agua, dióxido de carbono y N₂O previamente a un proceso de separación criogénica del aire.

Se conocen membranas permeables, selectivas para el dióxido de carbono, para recuperar el dióxido de carbono procedente de una corriente gaseosa de descarga. Por ejemplo, el documento EP 0410845 A describe el uso de una unidad de membrana para recuperar gas del vapor de la fracción de cabeza del extractor en un proceso de licuefacción de dióxido de carbono. Además, el documento US 2008/0176174 A describe el uso de una unidad de membrana para recuperar dióxido de carbono y oxígeno de un vapor rico en gas no condensable. Se genera gas de combustión en un sistema de combustión de tipo oxi-combustible y el vapor se produce en un proceso a baja temperatura para purificar el dióxido de carbono procedente del gas de combustión. El oxígeno y el dióxido de carbono recuperado se reciclan a una unidad de combustión de tipo oxi-combustible.

- 5 Hay una necesidad continua de desarrollar nuevos métodos para separar los NO_x y otros contaminantes que incluyen agua, SO_x y CO, del dióxido de carbono gaseosos y, en particular, del dióxido de carbono gaseosos crudo como el gas de combustión producido en un proceso de combustión de tipo oxi-combustible como el implicado en una caldera calentada quemando carbón pulverizado,
- 10 Es un objeto de la presente invención proporcionar un método y aparato para separar al menos NO₂ del dióxido de carbono gaseoso que comprende, como contaminantes, NO_x y al menos un gas no condensable.
- 15 Es un objeto de realizaciones preferidas de la presente invención que si está presente el agua, se separe también como un contaminante adicional del dióxido de carbono gaseoso.
- Es otro objeto de realizaciones preferidas de la presente invención que se separen también NO, N₂O, SO_x y CO donde estén presentes como contaminantes adicionales.
- 20 Es un objeto más de realizaciones preferidas, controlar los niveles de emisión de NO_x, SO_x y CO de los procesos de combustión de tipo oxi-combustible.
- Otro objeto de realizaciones preferidas es hacer posible la captura de los NO_x y/o SO_x que se puedan perder de otros sistemas integrados de separación de NO_x y/o SO_x.
- 25 Es un objeto más de realizaciones preferidas, hacer posible un diseño más eficaz de sistemas integrados de separación de NO_x y/o SO_x.
- 30 Es todavía un objeto más de realizaciones preferidas, prolongar la vida de un catalizador de la oxidación dentro de los lechos adsorbentes de un sistema adsorbente selectivo para separar al menos NO₂ del dióxido de carbono gaseoso.
- Según un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un método según la reivindicación 1.
- 35 El método separa al menos NO₂ y, donde esté presente el agua, al menos sustancialmente todo el agua del dióxido de carbono gaseoso. Además, se pueden elegir los materiales adsorbentes del sistema adsorbente y/o diseñarse el sistema adsorbente de manera que también se pueda separar NO, N₂O, SO_x y CO donde estén presentes como contaminantes adicionales. Además, la adsorción de los NO_x y/o SO_x del dióxido de carbono gaseoso posibilita el control de los niveles de emisión de estos contaminantes. Además, ya que el gas enriquecido en NO₂ se recicla a un sistema integrado de combustión de tipo oxi-combustible, los NO_x se destruyen en la caldera y, donde estén presentes los SO_x en la corriente reciclada, la concentración de SO_x en el gas de combustión que deja la caldera aumentará, facilitando por ello la separación de los SO_x aguas debajo de la caldera. También, en estas realizaciones, los sistemas de separación de NO_x y SO_x se pueden diseñar más eficazmente, ya que cualquier pérdida procedente de los sistemas simplemente se recicla. Además, donde esté presente O₂ en el gas rico en dióxido de carbono, y los lechos adsorbentes del sistema de adsorción selectiva contengan un catalizador de la oxidación, el O₂ regenera al menos una porción del catalizador, prologando por ello la vida del catalizador.
- 40 Según un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un aparato según la reivindicación 16.
- 45 El método de la presente invención comprende hacer pasar el gas de alimentación de dióxido de carbono, a una primera presión elevada, a través de un primer sistema de adsorción que adsorbe selectivamente al menos NO₂ para producir dióxido de carbono gaseoso al menos sustancialmente exento de NO₂, comprendiendo el primer sistema de adsorción al menos un lecho adsorbente; purificar el dióxido de carbono gaseoso, al menos sustancialmente exento de NO₂, para producir dióxido de carbono purificado y vapor pobre en dióxido de carbono que comprende al menos una porción principal de gas, o gases, no condensables; recuperar dióxido de carbono del vapor pobre en dióxido de carbono a una segunda presión elevada para producir gas rico en dióxido de carbono y gas empobrecido en dióxido de carbono que es rico en gas, o gases, no condensables; y usar al menos una porción del gas rico en dióxido de carbono para generar al menos una porción del lecho, o lechos, adsorbentes del primer sistema de adsorción, y producir gas de regeneración enriquecido en NO₂.
- 50 Hay que indicar que los porcentajes indicados para los diversos componentes de las corrientes de gas discutidas más adelante son porcentajes molares aproximados (% en moles) calculados sobre una base seca. Además, todas las presiones discutidas a lo largo de toda la memoria descriptiva son presiones absolutas y no presiones manométricas, a menos que se establezca otra cosa.
- 60 El término "presión elevada" quiere decir una presión que es significativamente superior a la presión atmosférica. Por ejemplo, el término pretende excluir elevaciones poco importantes de la presión por encima de la presión atmosférica, tal como las elevaciones proporcionadas por una soplante o un ventilador con el fin de forzar un gas a

través de un aparato que opera a aproximadamente presión atmosférica. Tales elevaciones poco importantes de la presión se consideran que van a ser insignificantes en el contexto de la presente invención.

La primera presión elevada es normalmente de al menos 0,2 MPa (2 bar), por ejemplo al menos 0,3 MPa (3 bar), preferiblemente al menos aproximadamente 0,5 MPa (5 bar), y más preferiblemente al menos aproximadamente 1 MPa (10 bar). La primera presión elevada es normalmente no superior a aproximadamente 10 MPa (100 bar) y, preferiblemente, no superior a 5 MPa (50 bar). En realizaciones preferidas, la primera presión elevada es de aproximadamente 0,3 MPa a 5 MPa (3 bar a 50 bar), por ejemplo de aproximadamente 0,5 MPa a 5 MPa (5 bar a 50 bar) o de aproximadamente 2 MPa a 5 MPa (20 bar a 50 bar). La primera presión elevada puede ser de aproximadamente 3 MPa (30 bar).

El método es adecuado para purificar un gas de alimentación de dióxido de carbono que comprende NO_x y al menos un gas no condensable como contaminantes. El método tiene una particular aplicación para separar al menos NO_2 de un gas de alimentación de dióxido de carbono "impuro", por ejemplo dióxido de carbono gaseoso que tiene desde aproximadamente el 90% en moles a aproximadamente el 95% en moles de dióxido de carbono, y más concretamente para separar NO_2 del dióxido de carbono gaseoso "crudo", por ejemplo un gas de alimentación de dióxido de carbono que tiene desde aproximadamente el 40% en moles a aproximadamente el 90% en moles de dióxido de carbono. En realizaciones preferidas, el gas de alimentación de dióxido de carbono tiene desde aproximadamente el 60% en moles a aproximadamente el 90% en moles de dióxido de carbono; preferiblemente desde aproximadamente el 65% en moles a aproximadamente el 85% en moles de dióxido de carbono.

El gas de alimentación de dióxido de carbono es, o deriva de, gas de combustión producido por la combustión de tipo oxi-combustible de un combustible seleccionado normalmente del grupo consistente en hidrocarburos, combustibles carbonosos, y biomasa, en un gas enriquecido en O_2 . Los combustibles hidrocarbonados adecuados incluyen gas natural, e hidrocarburos tales como C_1 a C_6 tales como metano y etano. Los combustibles carbonosos adecuados incluyen carbón, tal como lignito, carbón sub-bituminoso, carbón bituminoso, y antracita. La invención tiene aplicación particular donde el combustible es un combustible carbonoso que contiene azufre, tal como carbón pulverizado.

El gas enriquecido en O_2 es un gas que tiene una concentración de O_2 superior al aire, por ejemplo más de aproximadamente el 21% de O_2 y, preferiblemente, al menos el 80% de O_2 . Se prefiere el uso de O_2 puro, por ejemplo al menos el 95% de O_2 . La presencia de tales altas cantidades de O_2 eleva la temperatura de combustión, potencialmente a niveles excesivos. Por eso, el gas de combustión producido a partir del proceso de combustión habitualmente se recicla al sistema de combustión de tipo oxi-combustible para moderar la temperatura de combustión y controlar el flujo de calor. Habitualmente, una porción significativa del gas de combustión, por ejemplo aproximadamente del 60% a aproximadamente el 80%, se recicla de esta forma. Por eso, el gas de combustión que se va a tratar mediante el presente método es normalmente desde aproximadamente el 20% a aproximadamente el 40% del gas de combustión total que abandona el sistema de combustión de tipo oxi-combustible. Este gas de combustión es un dióxido de carbono crudo gaseoso que habitualmente tiene desde aproximadamente el 40% en moles a aproximadamente el 90% en moles de dióxido de carbono.

La invención tiene una aplicación particular en el tratamiento de grandes volúmenes de gas de combustión generado en procesos industriales de combustión, tales como en procesos de combustión involucrados en calderas para la producción de energía. El caudal del gas de combustión que se va a tratar mediante la presente invención es, habitualmente, de aproximadamente 200 kmol/h a aproximadamente 40.000 kmol/h.

Los NO_x normalmente están presentes en el gas de alimentación de dióxido de carbono en una cantidad de 100 ppm a 10.000 ppm, y habitualmente de aproximadamente 500 ppm a aproximadamente 3.000 ppm. La mayoría de los NO_x son normalmente NO con NO_2 , siendo el segundo un componente muy abundante de los NO_x . Los NO_x pueden incluir otros óxidos de nitrógeno tales como N_2O , N_2O_4 y N_2O_3 , pero estos óxidos están, normalmente, en cantidades más pequeñas que el NO_2 . Sin embargo, es posible que una porción sustancial, por ejemplo hasta un 50%, de los NO_x del gas de alimentación de dióxido de carbono sea N_2O , siendo habitualmente el resto principalmente NO_2 y NO . Los NO_x se producen mediante la reacción del N_2 y/o de compuestos del combustible que contienen nitrógeno, con el O_2 del sistema de combustión.

El gas de alimentación comprende al menos un gas "no condensable", es decir, un gas procedente de un proceso químico que no se condensa fácilmente por enfriamiento. Los gases no condensables se seleccionan normalmente del grupo consistente en O_2 , N_2 , Ar; gases raros tales como el kriptón (Kr) y xenón (Xe); y sus mezclas. Habitualmente, todos estos gases están presentes en el gas de alimentación. El O_2 está habitualmente presente en el gas de alimentación procedente del O_2 en exceso usado en el proceso de combustión, y procedente del aire que ingresa en el sistema de combustión, que también es responsable de la presencia de N_2 , Ar, Kr y Xe en el gas.

El gas de alimentación normalmente contiene al menos el suficiente O_2 requerido para todas las reacciones de oxidación relevantes discutidas en la presente memoria descriptiva, y normalmente contiene un exceso de O_2 . En esta línea, el O_2 está habitualmente presente en una cantidad desde aproximadamente 0,1% hasta

aproximadamente el 15%, por ejemplo, desde aproximadamente el 1% hasta aproximadamente el 8% del gas de alimentación. Ya que la velocidad de oxidación aumenta generalmente con la concentración de oxígeno, el gas de alimentación contiene preferiblemente al menos un 1% de O₂, más preferiblemente al menos un 3% de O₂, y muy preferiblemente al menos un 5% de O₂. Donde haya insuficiente O₂ en el gas de alimentación (o nada de O₂), se puede añadir O₂ al gas de alimentación desde una fuente externa.

Donde está presente en el gas de alimentación, el N₂ está habitualmente presente en una cantidad desde aproximadamente el 5% a aproximadamente el 30% del gas de alimentación; el Ar está habitualmente presente en una cantidad desde aproximadamente el 0,1% hasta aproximadamente el 10% del gas de alimentación: el Kr está habitualmente presente en una cantidad desde aproximadamente 0,5 ppm aproximadamente 1,5 ppm; y el Xe está habitualmente presente en una cantidad desde aproximadamente 30 ppb a aproximadamente 150 ppb.

El agua está también habitualmente presente en el gas de alimentación, normalmente en una cantidad de no más del 2%, por ejemplo no más del 1%, o no más de 5.000 ppm, del gas de alimentación. Donde el gas de alimentación es, o deriva de, un gas de combustión, la cantidad de agua en el gas de combustión depende de un número de factores que incluyen no sólo la composición del combustible y las condiciones de la combustión, sino también si, y si es así, del grado al que se enfría el gas de combustión por lavado en agua antes de la compresión. En este caso, la cantidad de agua presente dependerá de la presión de vapor saturado en las condiciones a la entrada del sistema de compresión. Como guía general, la cantidad de agua es normalmente de aproximadamente el 0,1% a aproximadamente el 30% del gas de combustión. Por ejemplo a aproximadamente 0,1 MPa (1 bar), una alimentación, a 10°C, al compresor proporciona aproximadamente un 1,2% de agua, una alimentación entre 20°C y 40°C, dará de aproximadamente un 2% a un 8% de agua, y una alimentación a 60°C dará aproximadamente un 20% de agua. La mayor parte del agua del gas de combustión se separará antes, o durante, el proceso de compresión para comprimir el gas de combustión a la primera presión elevada. La concentración de agua en el gas de combustión, después de la compresión, depende de su presión de vapor en el dióxido de carbono a la temperatura de la corriente de gas de combustión y de la presión total del gas de combustión. Sin embargo, para las temperaturas y presiones de operación preferidas de la presente invención, es probable que haya presente suficiente agua para congelarse en un proceso de purificación del dióxido de carbono a baja temperatura.

Donde está presente, la cantidad de SO₂ contaminante en el gas de alimentación de dióxido de carbono es, normalmente, superior a 50 ppm pero no superior a aproximadamente 10.000 ppm, y habitualmente de aproximadamente 100 ppm a aproximadamente 5.000 ppm.

El SO_x se produce mediante la combustión de azufre elemental y/o compuestos que contienen azufre presentes en el combustible.

Donde está presente, la cantidad de CO contaminante en el gas de alimentación de dióxido de carbono es, normalmente, superior a aproximadamente 50 ppm pero no superior a aproximadamente 10.000 ppm y, habitualmente, es de aproximadamente 100 ppm a aproximadamente 5.000 ppm. El CO está presente como resultado de la combustión incompleta del combustible.

Además de los NO_x, el gas, o gases no combustibles, agua, SO_x y CO, el gas de combustión procedente de un proceso de combustión de tipo oxi-combustible normalmente comprende, además, contaminantes que incluyen partículas sólidas tales como cenizas volantes y hollín; cloruro de hidrógeno (HCl); fluoruro de hidrógeno (HF); sulfuro de carbono (CS₂); disulfuro de hidrógeno (H₂S); cianuro de hidrógeno (HCN); compuestos orgánicos volátiles (COV) tales como CHCl₃; metales que incluyen mercurio, arsénico, hierro, níquel, estaño, plomo, cadmio, vanadio, molibdeno y selenio; y compuestos de estos metales. Una ventaja adicional de las realizaciones preferidas de la presente invención es que un catalizador de la oxidación presente en el lecho, o lechos, adsorbentes puede ser también útil en la oxidación de otras especies presentes en el gas de combustión tal como mercurio, HCN, arsina (AsH₃), y otras impurezas.

Habitualmente, el gas de combustión procedente de la unidad de combustión se pre-trata mediante un lavado con agua para separar partículas sólidas (tales como hollín y/o cenizas volantes) y componentes solubles en agua (tales como HF, HCl, y/o SO₃).

Además, el gas de combustión se puede filtrar usando un equipo tal como una cámara de filtros de bolsas o un precipitador electrostático, para aumentar la separación de partículas.

En el presente método, puede ser deseable separar el SO₂ del gas de combustión antes del primer sistema de adsorción. En algunas realizaciones, el SO₂ se separa en una unidad convencional de desulfuración del gas combustible mediante la reacción, a aproximadamente presión atmosférica, con un material sorbente alcalino, tal como la piedra caliza en forma de una suspensión acuosa. En otras realizaciones, el SO₂ se convierte en un condensado de ácido sulfúrico acuoso oxidando SO₂ en presencia de O₂ sobre un catalizador sólido de la oxidación del SO₂ a una presión elevada para producir SO₃ y reaccionando luego el SO₃ con agua. En realizaciones adicionales, el SO₂ se convierte en un condensado de ácido sulfúrico manteniendo el gas de combustión a presión

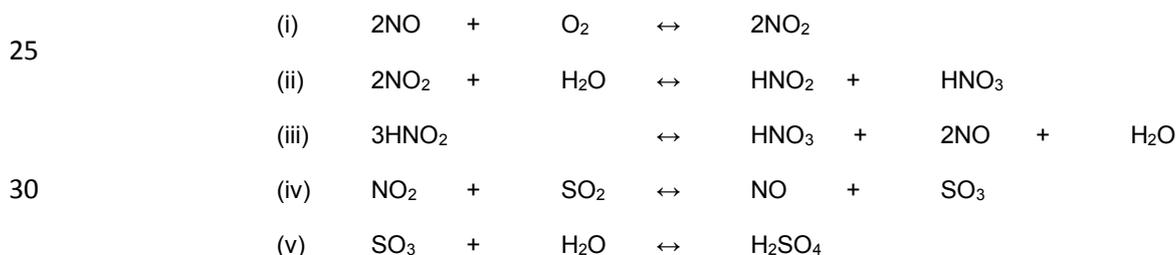
elevada en presencia de NO_x, O₂ y agua, durante un periodo de tiempo suficiente para convertir el SO₂ en un condensado de ácido sulfúrico.

5 En el presente método, también puede ser deseable separar una porción de los NO_x del gas de combustión antes de la purificación del gas de alimentación de dióxido de carbono. Una porción de los NO_x del gas de combustión se puede convertir en N₂ en un proceso SCR convencional, o puede convertirse en un condensado de ácido nítrico manteniendo el gas de combustión a presión elevada en presencia de O₂ y agua.

10 Estas realizaciones tienen la ventaja de que el primer sistema de adsorción únicamente necesita separar el NO₂ restante (y, quizás, otras impurezas tales como el SO₂), y se pueden optimizar con respecto a estos procesos realizados aguas arriba. De esta manera, los márgenes de diseño de los sistemas de separación SO₂/NO_x aguas arriba se pueden relajar, y las pérdidas de SO_x y NO_x permitidas como tales componentes, serán capturadas por el primer sistema de adsorción.

15 En una realización preferida, el gas de combustión que comprende SO₂ y NO_x se mantiene a presión elevada en presencia de O₂ y agua durante un periodo de tiempo suficiente para convertir el SO₂ en condensado de ácido sulfúrico y una porción de los NO_x en condensado de ácido nítrico, proporcionando por ello dióxido de carbono gaseoso, pobre en NO_x y empobrecido en SO₂, el cual después de la separación de los condensados de ácidos, se puede usar como gas de alimentación para el presente método.

20 El ácido sulfúrico (y el ácido nítrico) se forma según la siguiente serie de reacciones que se refieren en la presente memoria descriptiva como reacciones de "compresión agría" o de "gas agrío":



35 Siguiendo estudios exhaustivos (Counce, R.M. (1977), "A literature review of nitrogen oxide absorption into water and nitric acid", Technical Report ORNL/TM-5921, Oak Ridge National Laboratory), se ha determinado que la velocidad de la reacción (i) aumenta a medida que aumenta la presión de reacción. Los inventores se dieron cuenta que llevando a cabo el presente método a presión elevada mejora la velocidad de la reacción (i).

40 Se puede separar SO₂/NO_x usando las reacciones de compresión agría a una única presión elevada, por ejemplo dentro de los intervalos preferidos anteriormente mencionados para la primera presión elevada y, preferiblemente, aproximadamente a la misma presión elevada, como la primera presión elevada del primer sistema de adsorción, (sujeto a cualquier pérdida de presión inherente al aparato usado para llevar a cabo el método), o a más de una presión elevada. Por ejemplo, sustancialmente todo el SO₂ y algo de los NO_x se pueden separar mediante las reacciones de compresión agría (i) a (v) a una presión inicial elevada, desde al menos aproximadamente 0,3 MPa (3 bar) a menos de la primera presión elevada, por ejemplo aproximadamente 1 a 2 MPa (10 bar a 20 bar). El gas luego se puede comprimir más y algo de los NO_x restantes se pueden separar mediante las reacciones de compresión agría (i) a (ii) a aproximadamente la misma presión elevada, por ejemplo a aproximadamente 3 MPa (30 bar).

50 La temperatura a la cual las reacciones de compresión agría tienen lugar en un sistema reactor de gas agrío puede ser desde la temperatura ambiente a por debajo del punto de rocío del ácido. Por ejemplo, la temperatura puede ser desde aproximadamente 20°C a aproximadamente 150°C, por ejemplo desde aproximadamente 25°C a aproximadamente 100°C, o desde aproximadamente 30°C a aproximadamente 50°C.

55 El sistema, o cada sistema, reactor proporciona simplemente un volumen suficiente para un caudal dado dentro del cual las reacciones pueden tener lugar a presión, o presiones, elevadas. Un sistema reactor de gas agrío normalmente comprende una recipiente reactor presurizable tal como una tubería o conducto; un depósito; una columna de absorción; una torre de depuración en mojado; un lecho móvil o fluidizado; una torre o columna empacada; y un depurador Venturi. Donde un sistema reactor de gas agrío comprende una columna de contacto gas/líquido contracorriente, el condensado de ácido se puede separar del fondo de la columna, bombear, enfriar e introducir como reflujó por la parte superior de la columna.

60

65 El tiempo de residencia en un sistema reactor de gas agrío (es decir, el tiempo de contacto o "tiempo de retención") determina el grado de extensión de las reacciones de compresión agría. En relación a esto, el periodo o tiempo

- requerido para convertir los NO_x en ácido nítrico es, habitualmente, más largo que el requerido para convertir SO₂ en ácido sulfúrico. Este periodo de tiempo es normalmente no superior a 1000 s y, preferiblemente, no superior a 600 s. Este periodo es normalmente superior de 5 s, por ejemplo superior a 10 s, o superior a 20 s. El periodo de tiempo puede ser de 5 s a aproximadamente 600 s, por ejemplo de aproximadamente 10 s a aproximadamente 500 s, o desde aproximadamente 15 a aproximadamente 200 s. Habrá que indicar que, aunque las reacciones de compresión agria comienzan tan pronto como las condiciones de presión y temperatura lo permiten, las reacciones habitualmente progresan hasta un grado significativo únicamente al cabo de aproximadamente 5 s y, normalmente, únicamente al cabo de aproximadamente 10 s o incluso 20 s.
- 5
- 10 En el documento US 2007/0122328 A1 se proporcionan más detalles de las propias reacciones de compresión agria y métodos que incorporan las reacciones para separar SO₂ y/o NO_x del gas de combustión.
- Si el gas de combustión está a presión atmosférica después de cualquiera de estos pre-tratamientos, entonces se comprime a la primera presión elevada para formar el gas de alimentación de dióxido de carbono que se va purificar mediante el método. Sin embargo, si el gas de alimentación se origina desde una fuente, tal como un sistema de combustión de tipo oxi-combustible presurizado o un paso de pre-tratamiento presurizado que ya está a la primera presión elevada requerida, entonces puede que no se requiera una compresión adicional.
- 15
- El gas de alimentación se puede comprimir en una única etapa o en más de una etapa, con o sin enfriamiento entre las etapas usando cambiadores de calor. Si se usa enfriamiento entre las etapas, entonces se pueden proporcionar medios (por ejemplo, "cubetas extractoras") para capturar y separar cualquier condensado que se forme durante el paso de compresión.
- 20
- El gas de alimentación de dióxido de carbono es introducido normalmente en el primer sistema de adsorción a una primera temperatura desde aproximadamente 10°C a aproximadamente 60°C. En relación a esto, la temperatura del gas de alimentación, después de la compresión, puede oscilar entre la temperatura ambiente y 500°C. Si se comprime el gas en múltiples etapas, entonces el grado al cual el gas se enfría entre las etapas se puede calcular y controlar con cuidado para proporcionar el gas de alimentación no sólo a la primera presión elevada sino también a la temperatura de adsorción deseada, de manera que cualquier calentamiento o enfriamiento post-compresión adicional del gas se minimiza o incluso se elimina completamente. Como alternativa, la temperatura del gas de alimentación se puede ajustar según se requiera después de la compresión. Por ejemplo, el gas se puede enfriar a la temperatura de adsorción deseada mediante intercambio de calor indirecto con un refrigerante, por ejemplo agua de refrigeración, o el gas se puede calentar a la temperatura de adsorción deseada mediante intercambio de calor indirecto con un fluido de transferencia de calor, por ejemplo vapor.
- 25
- 30
- 35
- El primer sistema de adsorción está habitualmente aguas abajo del tren de compresión del dióxido de carbono. En tales realizaciones, no hay compresión adicional del gas antes del paso de purificación del dióxido de carbono o del paso de recuperación del dióxido de carbono, y la segunda presión elevada es la misma que la primera presión elevada sometida a cualquier caída de presión inherente al aparato. Sin embargo, el primer sistema de adsorción se puede localizar en una etapa intermedia del tren de compresión. En tales realizaciones, el gas se comprime a la segunda presión elevada, después del primer paso de adsorción.
- 40
- El primer sistema adsorbente comprende al menos un lecho adsorbente. El lecho, o cada lecho, comprende al menos una capa de material adsorbente para adsorber selectivamente al menos NO₂ del gas de alimentación. Los materiales adsorbentes de NO₂ adecuados incluyen alúmina, gel de sílice, zeolitas, y óxidos metálicos (soportados o no soportados) tales como Fe₂O₃, CuO y MnO, y sus mezclas, tales como los materiales (CuO/MnO) de tipo hopcalita. Tales materiales adsorbentes adsorben también óxidos de nitrógeno superiores. El Fe₂O₃ reacciona con el NO₂ en presencia de O₂ en condiciones ambientales para formar Fe(NO₃)₃ que se pueden volver a convertir en el correspondiente óxido mediante regeneración térmica a temperaturas de aproximadamente 200°C. El CuO y el MnO exhiben, a este respecto, comportamientos químicos similares.
- 45
- 50
- El primer sistema de adsorción produce dióxido de carbono gaseoso al menos sustancialmente exento de NO₂. Por "sustancialmente exento de NO₂", los inventores quieren decir que la concentración de NO₂ en el dióxido de carbono gaseoso se ha reducido a menos de 100 ppm, y que el sistema de adsorción reduce habitualmente la concentración de NO_x en al menos el 75%. Es particularmente importante que el dióxido de carbono gaseoso esté al menos sustancialmente exento de NO₂ en realizaciones donde el dióxido de carbono gaseoso se purifica a baja temperatura, por ejemplo por debajo de 0°C, para producir dióxido de carbono líquido y evitar que alguna cantidad significativa de NO₂ quede excluida del gas durante su purificación.
- 55
- El dióxido de carbono gaseoso, al menos sustancialmente exento de NO₂, se purifica habitualmente a baja temperatura, por ejemplo por debajo de 0°C, para producir dióxido de carbono purificado como un líquido. El dióxido de carbono se puede purificar enfriando el gas y destilando luego el gas enfriado en un sistema de columna de destilación para producir fondos líquidos de dióxido de carbono y un vapor en la fracción de cabeza, pobre en dióxido de carbono, que comprende al menos una porción principal de gases no condensables. Sin embargo, en realizaciones preferidas, el dióxido de carbono se purifica enfriando el gas para condensar el dióxido de carbono del
- 60
- 65

gas y producir dióxido de carbono líquido y un primer vapor pobre en dióxido de carbono que comprende la mayoría de los gases no condensables (por ejemplo, N₂, Ar, y O₂) y se separar luego estas fases en un primer sistema de separación de fases. El primer vapor pobre en dióxido de carbono se puede enfriar más para condensar un dióxido de carbono adicional y producir un segundo vapor pobre en dióxido de carbono que comprende los gases no condensables. El dióxido de carbono líquido adicional se puede separar del segundo vapor pobre en dióxido de carbono en un segundo sistema de separación de fases. El dióxido de carbono líquido y el dióxido de carbono adicional se pueden combinar en un producto de dióxido de carbono líquido.

La pureza del dióxido de carbono líquido producido mediante el proceso de purificación del dióxido de carbono a baja temperatura es, normalmente, al menos del 90%, habitualmente al menos del 95% y, preferiblemente, al menos del 99%.

La "porción principal" del gas, o gases, no condensable es de al menos el 50%, normalmente al menos el 60% y, preferiblemente, al menos el 70% del gas, o gases, no condensable del gas de alimentación. Para un producto de dióxido de carbono líquido de alta pureza (por ejemplo, al menos el 98% de dióxido de carbono), la porción principal es, normalmente, de al menos el 90%, habitualmente al menos el 95% y, preferiblemente, al menos el 99% del gas, o gases, no condensable procedente del gas de alimentación. A niveles más bajos de riqueza de dióxido de carbono (por ejemplo, en la que dióxido de carbono gaseoso, al menos sustancialmente exento de NO₂, comprende el 85% de dióxido de carbono y produce un dióxido de carbono líquido de baja pureza, tal como del 95%), la porción principal es, normalmente, de al menos el 70%, habitualmente de al menos el 80% y, preferiblemente, de al menos el 85%.

Se recupera el dióxido de carbono del vapor pobre en dióxido de carbono en al menos un proceso dirigido por la presión, a una segunda presión elevada, con el fin de evitar el malgastar energía de presión en el vapor pobre en dióxido de carbono, por ejemplo expandiendo el vapor pobre en dióxido de carbono por una válvula. Además, se mejora la recuperación total del dióxido de carbono procedente del proceso.

La segunda presión elevada es normalmente de al menos 0,2 MPa (2 bar), por ejemplo al menos 0,3 MPa (3 bar), preferiblemente al menos aproximadamente 0,5 MPa (5 bar), y más preferiblemente al menos aproximadamente 1 MPa (10 bar). La segunda presión elevada es normalmente no superior a aproximadamente 10 MPa (100 bar) y, preferiblemente, no superior a aproximadamente 5 MPa (50 bar). En realizaciones preferidas, la segunda presión elevada es de aproximadamente 0,3 MPa a aproximadamente 5 MPa (3 a 50 bar), por ejemplo de aproximadamente 0,5 MPa a aproximadamente 5 MPa (5 bar a 50 bar), o de aproximadamente 2 MPa a aproximadamente 5 MPa (20 bar a 50 bar). La segunda presión elevada puede ser de aproximadamente 3 MPa (30 bar). La segunda presión elevada es preferiblemente la misma que la primera presión elevada. En realidad, la segunda presión elevada puede ser ligeramente inferior a la primera presión elevada debido a cualquier caída de presión inherente al aparato usado para llevar a cabo el método.

En algunas realizaciones, el dióxido de carbono se recupera del vapor pobre en dióxido de carbono, a la segunda presión elevada, a través de una membrana permeable selectiva para el dióxido de carbono para producir el gas rico en dióxido de carbono como una fracción permeada y el gas con el dióxido de carbono empobrecido como una fracción retenida,

En las realizaciones en las que el gas de alimentación de dióxido de carbono comprende O₂ como un contaminante más, se recupera una porción de dicho O₂ preferiblemente con dióxido de carbono, de manera que el gas rico en dióxido de carbono comprende O₂ y, por lo tanto, el gas de regeneración rico en NO₂ comprende también O₂. Una ventaja de tener O₂ en el gas usado para regenerar el lecho, o lechos, adsorbente del sistema de adsorción selectivo es que se puede regenerar un catalizador de la oxidación presente dentro del lecho, o lechos, alargando por ello la vida del catalizador.

En el documento US/2008/01766174 se describe un ejemplo de un proceso para recuperar dióxido de carbono de un vapor pobre en dióxido de carbono, derivado de un gas de combustión de un proceso de combustión de tipo oxí-combustible, usando un sistema de separación por membranas.

Se pueden usar membranas poliméricas estándar selectivas para el dióxido de carbono. Ya que el dióxido de carbono y el O₂ tienen, en la mayoría de los polímeros de separación, una solubilidad y capacidad de difusión más alta que los gases no condensables tales como N₂ y Ar, el dióxido de carbono y, donde está presente, el O₂ pasarán selectivamente a través de la membrana que produce una corriente enriquecida en dióxido de carbono (y O₂) a baja presión o, por ejemplo a, próxima a la presión atmosférica.

En otras realizaciones, se recupera dióxido de carbono a partir del vapor pobre en dióxido de carbono, a la segunda presión elevada, mediante adsorción selectiva usando un segundo sistema de adsorción que comprende al menos un lecho adsorbente que adsorbe selectivamente dióxido de carbono para producir el gas con el dióxido de carbono empobrecido. El gas rico en dióxido de carbono se produce en la regeneración del lecho, o lechos, del segundo sistema de adsorción.

Si se recupera dióxido de carbono usando un sistema PSA, los adsorbentes empleados son adsorbentes de tamaño selectivo como los tamices moleculares de carbono, o adsorbentes inorgánicos de poro pequeño como las zeolitas o los titanosilicatos. Ya que el dióxido de carbono (y el O₂) tiene un diámetro molecular más pequeño que los gases no condensables, N₂ y Ar, se adsorberá selectivamente sobre los adsorbentes de poro pequeño produciendo una corriente efluente a alta presión, enriquecida en gas, o gases, no condensable tal como el N₂ y Ar. El efluente de la regeneración a baja presión (a, o próxima a, la presión atmosférica) estará enriquecido en dióxido de carbono y, si está presente en el vapor pobre en dióxido de carbono, en O₂, y es este gas a baja presión el que se usará para regenerar el secador.

El dióxido de carbono se puede recuperar del vapor pobre en dióxido de carbono en un paso, o más, usando la separación por membrana, la adsorción selectiva, o una combinación de los dos procedimientos.

El método comprende reciclar al menos una porción del gas de regeneración enriquecido en NO₂ al sistema de combustión de tipo oxi-combustible. Los NO_x retornados al sistema de combustión se destruirán de esta manera mediante el proceso de combustión, reduciendo por ello las emisiones de NO_x. Si hay presente O₂ en el gas de regeneración enriquecido en NO₂, entonces reciclando el O₂ de esta manera se reduce la demanda de "nuevo" O₂ en el proceso de combustión de tipo oxi-combustible, reduciendo por ello, potencialmente, el tamaño de un sistema frontal de regeneración de oxígeno tal como una unidad de separación criogénica del aire (ASU).

De forma ventajosa, el sistema de recuperación del dióxido de carbono recupera también tanto O₂ como es posible, sin una recuperación excesiva de otros gases no condensables, por ejemplo N₂ y Ar. En otras palabras, el sistema de recuperación de dióxido de carbono será más selectivo para el O₂ que para los otros componentes no condensables. Por eso, el vapor pobre en dióxido de carbono tiene una primera concentración de O₂ y el gas rico en dióxido de carbono tiene una segunda concentración de O₂. En realizaciones preferidas, la segunda concentración de O₂ es superior a la primera concentración de O₂.

Donde el gas rico en O₂/dióxido de carbono se recicla a un sistema de combustión de tipo oxi-combustible, no todo el gas puede ser requerido para la regeneración y, por eso, se puede enviar una porción directamente al sistema de combustión de tipo oxi-combustible. Además, el gas que se recicla al sistema de combustión se puede enviar directamente a la caldera o a los quemadores. Sin embargo, en vez de suministrarlo directamente a la caldera o a los quemadores, el gas se puede usar para diluir la alimentación de O₂ en el sistema de combustión de oxi-combustible. Esto será una ventaja si el sistema de separación del dióxido de carbono y la ASU están próximos, de manera que se pudiera usar un único tramo de tubería hasta la caldera. Como alternativa, el gas rico en O₂/dióxido de carbono se podrá añadir a una corriente de reciclaje del gas de combustión. En algunas realizaciones, se puede usar una combinación de al menos dos de estos lugares de reciclaje.

El método puede comprender enfriar el gas de regeneración para producir un condensado de ácido acuoso y separar dicho condensado de ácido acuoso antes de reciclar dicho gas. De esta manera, el agua y el ácido, o ácidos, se "extraen" del gas antes de que el gas sea reciclado de vuelta a la unidad de combustión. En otras realizaciones, el método puede comprender calentar el gas de regeneración para impedir la producción del condensado acuoso antes de reciclar dicho gas. De esta manera, se puede evitar la formación de ácidos en la corriente de gas húmedo antes de reciclarla de vuelta al sistema de combustión de tipo oxi-combustible. Como alternativa, el gas de regeneración se puede enfriar para extraer algo del agua y del ácido, o ácidos, antes de ser calentado, para impedir que condense más ácido/agua del gas antes de que sea reciclado al sistema de combustión.

El gas de alimentación de dióxido de carbono tiene un primer caudal, y la porción del gas rico en dióxido de carbono usado para regenerar el lecho, o lechos, adsorbente tiene un segundo caudal. En realizaciones preferidas, el segundo caudal es aproximadamente del 5% a aproximadamente el 25% del primer caudal.

En algunas realizaciones, el primer sistema de adsorción puede adsorber también NO del gas de alimentación, de manera que el dióxido de carbono gaseoso, al menos sustancialmente exento de NO₂, está al menos sustancialmente exento de NO_x, y el gas de regeneración enriquecido en NO₂ comprende NO. Por "sustancialmente exento de NO_x", los inventores quieren decir que el sistema de adsorción reduce la concentración de NO_x en al menos el 75%, y que la concentración de NO_x se reduce habitualmente hasta no más de 100 ppm. En tales realizaciones, el primer sistema adsorbente comprende al menos una capa de material adsorbente de los NO_x reversible, tal como alúmina, gel de sílice, zeolitas y óxidos metálicos (soportados o no soportados) que incluyen Fe₂O₃, CuO, y MnO. Los adsorbentes de NO preferidos incluyen zeolitas con relaciones de Si/Al superiores a 25. Las zeolitas con Si/Al inferiores tienen una tendencia a dar una adsorción de NO desproporcionada. Las zeolitas con bajo contenido de cationes adsorberán NO sin esta desproporción.

En el caso en que el adsorbente no separe todo el NO de la corriente de alimentación, NO se concentrará normalmente en la corriente a baja presión, generada en el paso de recuperación de dióxido de carbono, ya que el NO tiene un diámetro molecular menor que el N₂ y el Ar y, por eso, o bien se difunde más rápidamente a través de una membrana polimérica que el N₂ o el Ar, o será adsorbido selectivamente por adsorbentes de poro más pequeño.

En este caso, el gas rico en dióxido de carbono para usar como gas de regeneración del adsorbente, normalmente será rico en NO.

5 En otras realizaciones, el primer sistema de adsorción puede comprender un catalizador de la oxidación del NO para oxidar NO en presencia de O₂ para producir NO₂ que es adsorbido por el primer sistema de adsorción, y luego desprendido en la regeneración del lecho, o lechos, adsorbente, de manera que el gas de regeneración enriquecido en NO₂ comprende NO₂ adicional. El dióxido de carbono al menos sustancialmente exento de NO₂ está al menos sustancialmente exento de NO_x.

10 El NO₂ se adsorbe más fuertemente que el NO, de manera que la conversión al óxido superior da como resultado una superior capacidad de adsorción de los NO_x. Los catalizadores habituales incluían óxidos mixtos de metales de transición, incluyendo materiales del tipo CuO/MnO (hopcalita). En un sistema de lecho en capas, el primer sistema adsorbente puede contener al menos una capa desecante, seguida por al menos una capa que contiene un catalizador de la oxidación, luego al menos una capa adsorbente para separar NO₂ y cualquier otro óxido de nitrógeno formado. La capa final puede ser la misma que la capa de catalizador ya que la primera etapa del catalizador heterogéneo es la adsorción química del gas sobre la superficie del catalizador sólido y así estos materiales también actúan como materiales adsorbentes que se pueden regenerar.

20 Para que los catalizadores de la oxidación del NO (y CO) funcionen, la corriente de gas tratado debe estar seca y exenta de SO_x. En presencia de SO_x y oxígeno, los óxidos metálicos forman irreversiblemente sulfatos. También hay potencial para que el catalizador se desactive lentamente en la corriente de CO₂ mediante la formación de carbonatos metálicos (por ejemplo, $MnO + CO_2 \rightarrow MnCO_3$). Ya que el catalizador está situado en un lecho secador, habitualmente se regenera térmicamente de forma periódica. Tal regeneración química convertirá cualquier carbonato no deseado en el óxido metálico activo. Los catalizadores se pueden también desactivar lentamente mediante la reacción con NO₂ para formar nitratos, pero la regeneración térmica de los nitratos, a temperatura de aproximadamente 200°C, convertirá los nitratos otra vez en óxidos. La presencia de O₂ en el gas para regenerar el lecho, o lechos, asegura también que el catalizador esté en forma oxidada, es decir activa.

30 El primer sistema de adsorción puede comprender un catalizador de la reducción del NO para reducir NO en presencia de un gas reductor y producir N₂. En tales realizaciones, el dióxido de carbono gaseoso, al menos sustancialmente exento de NO₂, se enriquece con N₂. Los gases reductores adecuados incluyen CO (que estará presente en el gas de alimentación procedente del gas de combustión generado en una combustión de tipo oxi-combustible), metano o amoníaco. Los catalizadores adecuados incluyen catalizadores basados en metales de transición y catalizadores basados en metales nobles, y los ejemplos de catalizadores adecuados incluyen catalizadores de óxido de vanadio y óxido de wolframio.

40 El gas de alimentación de dióxido de carbono puede contener N₂O como un contaminante más. En tales realizaciones, el primer sistema de adsorción puede adsorber N₂O del gas de alimentación para asegurar que al menos el 75% de los NO_x procedentes del gas de alimentación sea separado por el sistema de adsorción y que la concentración de los NO_x del gas se reduzca habitualmente a no más de 100 ppm.

45 Donde se va a separar el N₂O, el lecho, o lechos, adsorbente del sistema adsorbente comprende preferiblemente una o más capas de un material adsorbente selectivo del N₂O. Los materiales adecuados incluyen zeolita intercambiada con calcio o zeolita intercambiada con magnesio, e incluyen los adsorbentes descritos en el documento US 2003/0164092 A. Ejemplos adecuados de tales materiales incluyen CaX y 5A. El nivel de intercambio es, preferiblemente de aproximadamente el 50% al 100%, por ejemplo aproximadamente el 80%, es decir la mayoría de los cationes de la zeolita serán cationes de calcio o cationes de magnesio frente, por ejemplo, a cationes de sodio en un material 13X estándar.

50 El gas de alimentación de dióxido de carbono normalmente comprende agua como un contaminante más. En tales realizaciones, el primer sistema de adsorción adsorbe agua del gas de alimentación, de manera que el dióxido de carbono gaseoso al menos sustancialmente exento de NO₂ está al menos sustancialmente seco, y el gas de regeneración enriquecido en NO₂ está húmedo. Por "sustancialmente seco", los inventores quieren decir que el gas está sustancialmente exento de agua, conteniendo habitualmente no más de 100 ppm de agua.

55 Donde se separa agua del gas de alimentación, el lecho, o lechos, adsorbente del primer sistema adsorbente puede comprender una o más capas de material adsorbente que, simultáneamente, separa agua y NO_x. Sin embargo, en realizaciones preferidas, el lecho, o lechos, adsorbente que comprende un extremo de entrada y un extremo de salida, comprende una o más capas en el extremo de entrada para separar el agua, y luego una o más capas adicionales, aguas abajo del extremo de entrada, para separar los NO_x. En tales realizaciones, la determinación del tamaño del lecho, o lechos, adsorbente es tal que hacia el final del paso de alimentación, el frente de agua progresa sobre el lecho, o lechos, adsorbente de los NO_x. Esto desplaza los NO_x desde el adsorbente, aumentando su concentración en la fase gaseosa. Los NO_x se adsorben luego sobre el lecho más aguas abajo. La cantidad total de adsorbente del material adsorbente requerido se reduce, por ello, potencialmente a medida que se absorben los NO_x a una presión parcial superior (por lo tanto una capacidad adsorbente más alta). Además, la concentración de NO_x

sobre el material adsorbente también puede aumentar, lo que puede ayudar algo en las técnicas regeneración que se pudieran usar.

5 Los materiales adsorbentes adecuados para adsorber agua, por ejemplo materiales desecantes, en el primer sistema adsorbente, incluyen alúmina, gel de sílice, vidrio poroso, zeolitas y carbono activado. Preferiblemente, el adsorbente del extremo de entrada tendrá un calor de adsorción del agua de menos de 15 kcal/gmol, para una carga de agua del 10% en peso. Tales adsorbentes preferidos incluyen alúmina activada, gel de sílice y carbono activado.

10 El gas de alimentación de dióxido de carbono puede comprender también SO_x como un contaminante más, en particular si el gas de alimentación es, o deriva de, el gas de combustión generado por una combustión de tipo oxi-combustible de un combustible carbonoso y, en el caso de que un paso de desulfuración aguas arriba permita la pérdida de SO_x . En tales realizaciones, el primer sistema de adsorción preferiblemente adsorbe SO_x del gas de alimentación, de manera que dicho dióxido de carbono gaseoso, sustancialmente exento de NO_2 , está al menos sustancialmente exento de SO_x , el gas de regeneración enriquecido en NO_2 comprende SO_x . Por "sustancialmente exento de SO_x ", los inventores quieren decir que el gas habitualmente tiene no más de 1 ppm de SO_x . Los desecantes preferidos tienen también una capacidad significativa para adsorber el SO_2 . Por eso, donde el gas de alimentación comprende SO_2 como un contaminante más, se puede diseñar una sección desecante para separar a la vez agua y SO_2 . Los materiales adecuados adsorbentes del SO_2 incluyen los materiales adsorbentes para separar los NO_x , por ejemplo alúmina, gel de sílice y zeolitas.

20 Si se separan SO_x del gas de alimentación, junto con los NO_x , y se reciclan de vuelta al sistema de combustión de tipo oxi-combustible, entonces sustancialmente la totalidad de los SO_x reciclados se separarán del proceso en el paso de pre-tratamiento para desulfurar el gas de combustión antes de la aplicación del presente método.

25 El gas de alimentación de dióxido de carbono habitualmente comprende CO como un contaminante más. En tales realizaciones, el primer sistema de adsorción adsorbe CO del gas de alimentación, de manera que el dióxido de carbono gaseoso al menos sustancialmente exento de NO_2 está al menos sustancialmente exento de CO. Por "sustancialmente exento de CO", los inventores quieren decir que se separa al menos el 75% del CO del gas de alimentación mediante el primer sistema de adsorción, o bien por adsorción sola, o por adsorción y posterior oxidación a dióxido de carbono. Si no hay presente catalizador del CO en el primer sistema de adsorción, algo de CO puede desplazarse con el gas enriquecido en NO_2 aunque, normalmente, al menos la mayoría del CO residirá en el gas empobrecido en dióxido de carbono y será descargado al exterior.

35 El primer sistema de adsorción puede comprender un catalizador de la oxidación del CO para oxidar el CO en presencia de O_2 y producir dióxido de carbono, de manera que el dióxido de carbono, al menos sustancialmente exento de NO_2 , comprende dióxido de carbono adicional. Los catalizadores adecuados para oxidar NO a NO_2 son habitualmente también adecuados para oxidar el CO a dióxido de carbono.

40 El primer sistema de adsorción se puede regenerar usando un ciclo PSA, un ciclo TSA, un ciclo de adsorción con vacío oscilante (VSA), o una combinación de al menos dos de estos ciclos, por ejemplo un ciclo TEPSA tal como el descrito en el documento US 5.614.000.

45 El primer sistema de adsorción se puede regenerar a cualquier presión adecuada, aunque habitualmente se regenera a aproximadamente la presión atmosférica. El gas de regeneración enriquecido en NO_2 está normalmente a una presión suficiente para reciclar al menos parte del gas al sistema de combustión de tipo oxi-combustible sin compresión adicional. La temperatura del gas de regeneración enriquecido en NO_2 variará en el curso del ciclo de regeneración. Para un ciclo PSA, la temperatura máxima del gas de regeneración enriquecido en NO_2 es, normalmente, de aproximadamente 60°C. Sin embargo, para un ciclo TSA, esta temperatura podrá tener un pico a aproximadamente 200°C.

50 En algunas realizaciones, el gas enriquecido en dióxido de carbono se usa para regenerar todo el lecho, o lechos, adsorbente del primer sistema de adsorción. Sin embargo, en otras realizaciones, el gas rico en dióxido de carbono se usa para regenerar una porción del lecho, o lechos, adsorbente del primer sistema de adsorción, y la porción restante del lecho, o lechos, se regenera usando al menos otro gas distinto de regeneración. En estas otras realizaciones, el gas rico en dióxido de carbono se puede usar para desprender los NO_x y otros compuestos (distintos del agua) del lecho, o lechos, adsorbentes, y el gas de regeneración enriquecido en NO_2 se puede reciclar a una unidad de combustión de tipo oxi-combustible. Después de se haya desprendido suficiente NO_2 , etc., el gas rico en dióxido de carbono puede ser enviado directamente a la unidad de combustión de tipo oxi-combustible y se puede usar otro gas, o gases, regenerador para desprender el resto de los NO_x y, si está presente, el agua. Otros gases regeneradores adecuados incluyen el gas empobrecido en dióxido de carbono que es rico en el gas, o gases, no condensable y aire exento de agua/dióxido de carbono procedente de una ASU o gas residual procedente de una ASU.

65 Generalmente, estará disponible un segundo gas regenerador en mayores cantidades que el gas rico en dióxido de carbono. Tener más de un segundo gas regenerador tiene ciertas ventajas. Por ejemplo, en la regeneración TSA,

cambiar al segundo gas, permitirá que el impulso calorífico se abra paso a través del lecho más rápidamente, reduciendo el tiempo requerido para la regeneración. A su vez, esto significa que el tiempo del ciclo se puede reducir, disminuyendo la cantidad de adsorbente requerido. Para la regeneración PSA/VSA, caudales más altos significa que se separarán mayores cantidades de agua, aumentando la capacidad dinámica de los materiales adsorbentes y reduciendo también la cantidad de adsorbente requerido.

Se puede observar una ventaja más si se usan diferentes adsorbentes para la separación del agua y los NO_x/SO_x , y si se usa la regeneración térmica. El impulso calorífico usado para la regeneración térmica pasará a través del adsorbente de NO_x/SO_x antes del desecante y, por lo tanto, los NO_x/SO_x se irán del lecho adsorbente antes que el agua. Si el gas rico en dióxido de carbono que comprende O_2 se usa como el gas regenerador en este momento, entonces estos componentes se pueden recoger y reciclar a la caldera. Puede ser suficiente para proporcionar precisamente el calor suficiente para regenerar el adsorbente de los NO_x/SO_x mediante regeneración térmica. El desecante se regenera luego usando simplemente una PSA (es decir, flujo de gas frío). Después de cambiar el gas regenerador procedente del gas rico en dióxido de carbono que comprende O_2 a un segundo gas regenerador, entonces puede haber un periodo inicial durante el cual el gas es todavía enviado a la caldera en vez de ser enviado al exterior con el fin de permitir que se “enjuague” el primer sistema de adsorción y el dióxido de carbono/ O_2 residual del interior del recipiente sea retenido dentro del sistema.

El primer sistema de adsorción comprende normalmente al menos dos lechos de adsorción en paralelo, de manera que al menos un lecho puede estar en una fase de adsorción, mientras que el lecho, o lechos, restante está siendo regenerado. Cada lecho de adsorción es un recipiente que se puede presurizar. El recipiente que se puede presurizar para cada lecho de adsorción, puede estar en comunicación con el flujo de gas en al menos un recipiente de almacenamiento de gas en un sistema para ahorrar energía de presión.

Bajo una operación normal de un sistema de adsorción que tiene dos lechos, un recipiente está en modo alimentación a presión elevada y un recipiente se está regenerando a baja presión. Cuando el lecho en modo alimentación se va a regenerar se despresuriza, de manera que se pueda regenerar a baja presión. El gas que sale del recipiente durante la despresurización se podrá simplemente recoger y volverlo a introducir por la entrada del sistema de compresión. Sin embargo, en este caso, toda la energía de presión del gas se pierde y se tiene que volver a suministrar usando un sistema de compresión. Como alternativa, en vez de introducir todo el gas de vuelta a la alimentación del sistema de compresión, el gas se puede volver a introducir en diferentes etapas del sistema de compresión. A medida que cae la presión del recipiente, lo hace la presión del gas que se extrae durante el paso de despresurización. El gas es introducido luego en la etapa apropiada del sistema de compresión, dependiendo de la presión del gas en cualquier instante de tiempo. De esta manera, la energía requerida para comprimir este gas que sale de la despresurización, de vuelta a la presión de alimentación, es menor si el gas es introducido en la alimentación del sistema de compresión.

Donde el primer sistema de adsorción comprende más de dos recipientes, en vez de enviar el gas extraído durante un paso de despresurización al sistema de compresión, se puede introducir en otro recipiente que necesite ser presurizado, es decir un recipiente al que hay que hacer suba la presión de manera que pueda ponerse en modo alimentación. Estos se conocen como pasos de igualación.

Sin embargo surge un problema donde únicamente hay dos recipientes, o más recipientes en donde la operación no está sincronizada. Al menos un lecho debe estar en modo alimentación, de manera que cuando un lecho se pare, un segundo lecho debe estar ya a una presión y preparado para entrar en servicio. Por eso, en el caso de dos lechos, no hay lecho a baja presión en el que se pueda poner el gas extraído durante la presurización. El gas puede ser enviado al compresor. Sin embargo, una ruta alternativa es incluir un recipiente para el almacenamiento de gas. Parte del gas de despresurización se puede poner entonces en el recipiente de almacenamiento, es decir la presión entre el lecho adsorbente y el recipiente de almacenamiento se puede igualar. Entonces, una vez que el lecho adsorbente se ha despresurizado y regenerado completamente, se puede conectar al recipiente de almacenamiento y el gas que se añadió al recipiente de almacenamiento durante el paso de despresurización, se puede volver a añadir al lecho de adsorción. Esto reduce la cantidad de gas suministrado para volver a presurizar el soporte del lecho adsorbente a la presión de alimentación, es decir se ahorra energía de presión. Se pueden usar múltiples pasos de igualación entre los recipientes de almacenamiento y/o entre otros lechos para recuperar tanto gas perdido durante el paso de despresurización como sea posible.

Por eso, en realizaciones que usan un sistema de compresión en múltiples etapas, se puede suministrar el gas procedente de un recipiente de adsorción a la etapa del sistema de compresión a la presión apropiada. Por ejemplo, las etapas de un sistema de compresión en múltiples etapas pueden estar de 0,1 MPa (1 bar) a 0,3 MPa (3 bar), a 0,9 MPa (9 bar) , a 3 MPa (30 bar). Si no se emplean pasos de igualación y los recipientes de adsorción se despresurizan simplemente, la presión del recipiente de adsorción cae desde 3 MPa (30 bar) a 0,9 MPa (9 bar), entonces el gas es enviado a la salida de la etapa del compresor de 0,9 MPa (9 bar). Como el recipiente baja en su presión desde 0,9 MPa (9 bar) a 0,3 MPa (3 bar), entonces el gas es enviado a la salida de la etapa del compresor de 0,3 MPa (3 bar), etc. El gas puede ser enviado al compresor antes o después de las cubetas extractoras de agua entre las etapas. Parte de este gas procedente de la despresurización se puede recoger en recipientes de

almacenamiento por separado, a una presión final de, por ejemplo, aproximadamente 0,2 MPa (2 bar). El gas almacenado que se vuelve a poner luego en el recipiente de adsorción, procedía del paso que sigue a la regeneración para eliminar los espacios vacíos del gas regenerador.

- 5 Si el gas regenerador del interior del recipiente de adsorción es rico en O₂, entonces este gas se puede reciclar al sistema de combustión de tipo oxi-combustible. Si el gas regenerador es rico en N₂, entonces a este gas se le puede dar salida a la atmósfera.

10 El dióxido de carbono liberado durante la parte final del paso de despresurización es enviado o bien a la entrada del sistema de compresión o al sistema de combustión.

La repesurización del lecho, o lechos, normalmente se lleva a cabo introduciendo o bien gas de alimentación o gas producto al recipiente de adsorción.

15 Durante la repesurización, el dióxido de carbono se adsorberá, y esto puede dar como resultado una elevación significativa de la temperatura. Por ejemplo, con gel de sílice, el dióxido de carbono delta que se carga desde 0,1 a 3 MPa (1 a 30 bar), a temperatura ambiente, es de aproximadamente 4 mmol/g, y el calor de adsorción del dióxido de carbono es de aproximadamente 4,5 kcal/gmol. La elevación de la temperatura adiabática en la repesurización es de aproximadamente 70°C (es decir $4 \times 10^{-3} \text{ mol/g} \times 4500 \text{ cal/mol} / 0,25 \text{ cal/g}\cdot\text{°C}$). El valor correspondiente para la alúmina es de aproximadamente 45°C. Este impulso calorífico de la temperatura podrá ser expulsado del lecho adsorbente cuando el gas de alimentación sea introducido a través del lecho adsorción, en el paso de purificación del dióxido de carbono, aguas abajo. Este impulso en la temperatura podrá afectar significativamente a este proceso aguas abajo, en particular si el proceso aguas abajo es un proceso de purificación a baja temperatura. Por lo tanto, se pueden requerir métodos para mitigar el efecto de esta elevación de la temperatura después de la repesurización. Un método es poner en funcionamiento inicialmente, al mismo tiempo, el lecho repesurizado y al menos otro lecho adsorbente en modo alimentación (es decir, un paso en paralelo). Combinando las dos corrientes producto se reducirá, por lo tanto la variación de la temperatura observada a la entrada el proceso de purificación del dióxido de carbono, aguas abajo. Como alternativa, o además de este paso en paralelo, se puede poner un cambiador de calor entre el recipiente de adsorción y el proceso de purificación del dióxido de carbono, aguas abajo, esto se diseña y se controla para minimizar la variación de temperatura aguas abajo.

El gas empobrecido en dióxido de carbono que es rico en gas, o gases, no condensable, se puede expandir para generar energía. Tal expansión se puede llevar a cabo en diversas etapas intermedias con precalentamiento antes de cualquiera y de todas las etapas. El precalentamiento se puede llevar a cabo usando vapor, agua caliente, o parte del calor de compresión obtenido al comprimir el gas de alimentación de dióxido de carbono. Las presiones de alimentación al paso de recuperación del dióxido de carbono pueden estar a diferentes niveles, si la expansión se lleva a cabo mediante etapas intermedias.

40 En una realización preferida del primer aspecto de la presente invención, se proporciona un método para separar agua y al menos NO₂ del gas de combustión de dióxido de carbono que comprende agua, NO_x, O₂ y N₂ como contaminantes, generado a partir de un sistema de combustión de tipo oxi-combustible, comprendiendo el método:

45 hacer pasar el gas de combustión de dióxido de carbono, a una primera presión elevada, a través de un primer sistema de adsorción que adsorbe selectivamente agua y NO₂ para producir dióxido de carbono seco, exento de NO₂, comprendiendo el primer sistema de adsorción al menos un lecho adsorbente;
 purificar el dióxido de carbono gaseoso, exento de NO₂ por debajo de 0°C para producir dióxido de carbono como un líquido, y vapor pobre en dióxido de carbono que es una porción principal de dicho O₂ y N₂;
 recuperar dióxido de carbono y O₂ del vapor pobre en dióxido de carbono a una segunda presión elevada para producir gas rico en dióxido de carbono que comprende O₂ y gas empobrecido en dióxido de carbono que es rico en N₂;
 50 usar al menos una porción de gas rico en dióxido de carbono para regenerar al menos una porción del lecho, o lechos, adsorbente de dicho primer sistema de adsorción y producir gas de regeneración enriquecido en NO₂ que comprende O₂; y
 reciclar al menos una porción del gas de regeneración enriquecido en NO₂ al sistema de combustión de tipo oxi-combustible.

Al aparato según la presente invención comprende un primer sistema de adsorción para adsorber selectivamente al menos NO₂ del gas de alimentación de dióxido de carbono a una primera presión elevada para producir dióxido de carbono gaseoso al menos sustancialmente exento de NO₂. El primer sistema de adsorción comprende al menos un lecho adsorbente. El aparato comprende además un sistema de purificación de dióxido de carbono para purificar el dióxido de carbono gaseoso al menos sustancialmente exento de NO₂ para producir dióxido de carbono purificado y un vapor pobre en dióxido de carbono que comprende al menos una porción principal de dicho gas, o gases, no condensable; una instalación de conductos para introducir dióxido de carbono gaseoso al menos sustancialmente exento de NO₂, procedente del primer sistema de adsorción, en el sistema de purificación de dióxido de carbono; un sistema de recuperación del dióxido de carbono para recuperar dióxido de carbono del vapor pobre en dióxido de

5 carbono, a una segunda presión elevada, para producir gas rico en dióxido de carbono y gas empobrecido en dióxido de carbono que es rico en gas, o gases, no condensable; una instalación de conductos para introducir vapor pobre en dióxido de carbono, procedente del sistema de purificación del dióxido de carbono, en el sistema de recuperación de dióxido de carbono; y una instalación de conductos para introducir al menos una porción del gas rico en dióxido de carbono en el primer sistema de adsorción para regenerar al menos una porción del lecho, o lechos, adsorbente del primer sistema de adsorción y producir gas de regeneración enriquecido en NO_2 .

10 En algunas realizaciones, el sistema de recuperación del dióxido de carbono puede comprender un sistema de separación de membrana permeable, selectiva para el dióxido de carbono, que tiene un lado para la fracción permeada y otro lado para la fracción retenida. En otras realizaciones, el sistema de recuperación del dióxido de carbono comprende un segundo sistema de adsorción que comprende al menos un lecho adsorbente que adsorbe selectivamente dióxido de carbono.

15 El aparato comprende, preferiblemente, un sistema de combustión de tipo oxi-combustible para quemar un combustible seleccionado del grupo consistente en hidrocarburos y combustibles carbonosos en presencia de O_2 para producir calor y gas de combustión de dióxido de carbono; y una instalación de conductos para reciclar al menos una porción de dicho gas de regeneración enriquecido en NO_2 desde el primer sistema de adsorción a dicho sistema de combustión de tipo oxi-combustible.

20 Los aspectos de la descripción incluyen:

1. Un método para separar al menos NO_2 del gas de alimentación de dióxido de carbono que comprende NO_x y al menos un gas no condensable como contaminantes, comprendiendo dicho método:

25 hacer pasar dicho gas de alimentación de dióxido de carbono, a una primera presión elevada, a través de un primer sistema de adsorción que adsorbe selectivamente al menos NO_2 para producir dióxido de carbono gaseoso al menos esencialmente exento de NO_2 , comprendiendo dicho primer sistema de adsorción al menos un lecho adsorbente;

30 purificar dicho dióxido de carbono gaseoso, al menos sustancialmente exento de NO_2 , para producir dióxido de carbono purificado y vapor pobre en dióxido de carbono que comprende al menos una porción principal de dicho gas, o gases, no condensable;

recuperar dióxido de carbono de dicho vapor pobre en dióxido de carbono, a una segunda presión elevada, para producir gas rico en dióxido de carbono y gas empobrecido en dióxido de carbono que es rico en dicho gas, o gases, no condensable; y

35 usar al menos una porción de dicho gas rico en dióxido de carbono para regenerar al menos una porción de dicho lecho, o lechos, adsorbente de dicho primer sistema de adsorción y producir gas de regeneración enriquecido en NO_2 .

40 2. Un método según el punto 1, en el que dicho primer sistema de adsorción también adsorbe NO de dicho gas de alimentación de manera que dicho dióxido de carbono gaseoso, al menos sustancialmente exento de NO_2 , está al menos sustancialmente exento de NO_x , y dicho gas de regeneración enriquecido en NO_2 comprende NO .

45 3. Un método según el punto 1 o el punto 2, en el que dicho primer sistema de adsorción comprende un catalizador de la oxidación del NO para oxidar NO en presencia de O_2 para producir NO_2 , el cual es adsorbido por dicho primer sistema de adsorción, y se desprende en la regeneración de dicho lecho, o lechos, adsorbente, de manera que dicho gas de regeneración enriquecido en NO_2 comprende NO_2 adicional.

50 4. Un método según el punto 1 o el punto 2, en el que dicho primer sistema de adsorción comprende un catalizador de la reducción del NO para reducir NO en presencia de un gas reductor para producir N_2 , estando dicho dióxido de carbono gaseoso, al menos sustancialmente exento de NO_2 , enriquecido con N_2 .

55 5. Un método según cualquiera de los puntos 1 a 4, en el que dicho gas de alimentación de dióxido de carbono comprende N_2O como un contaminante más y dicho primer sistema de adsorción adsorbe N_2O de dicho gas de alimentación, de manera que dicho dióxido de carbono gaseoso al menos sustancialmente exento de NO_2 es, al menos, pobre en N_2O , y dicho gas de regeneración enriquecido en NO_2 comprende N_2O .

60 6. Un método según cualquiera de los puntos 1 a 5, en el que dicho gas de alimentación de dióxido de carbono comprende agua como un contaminante más, y dicho primer sistema de adsorción adsorbe agua de dicho gas de alimentación, de manera que dicho dióxido de carbono gaseoso al menos sustancialmente exento de NO_2 está, al menos, sustancialmente seco, y dicho gas de regeneración enriquecido en NO_2 comprende agua.

- 5 7. Un método según cualquiera de los puntos 1 a 6, en el que dicho gas de alimentación de dióxido de carbono comprende SO_x como un contaminante más, y dicho primer sistema de adsorción adsorbe SO_x de dicho gas de alimentación, de manera que dicho dióxido de carbono gaseoso al menos sustancialmente exento de NO_2 está, al menos, sustancialmente exento de SO_x , y dicho gas de regeneración enriquecido en NO_2 comprende SO_x .
- 10 8. Un método según cualquiera de los puntos 1 a 7, en el que dicho gas de alimentación de dióxido de carbono comprende CO como un contaminante más, y dicho primer sistema de adsorción adsorbe CO de dicho gas de alimentación, de manera que dicho dióxido de carbono gaseoso al menos sustancialmente exento de NO_2 está, al menos, sustancialmente exento de CO.
- 15 9. Un método según cualquiera de los puntos 1 a 8, en el que dicho gas de alimentación de dióxido de carbono comprende un catalizador de la oxidación del CO para oxidar CO en presencia de O_2 para producir dióxido de carbono, de manera que dicho dióxido de carbono gaseoso, al menos sustancialmente exento de NO_2 , comprende dióxido de carbono adicional.
- 20 10. Un método según cualquiera de los puntos 1 a 9, en el que se recupera dióxido de carbono de dicho vapor pobre en dióxido de carbono, a dicha segunda presión elevada, por permeabilidad a través de una membrana permeable selectiva para el dióxido de carbono, para producir dicho gas rico en dióxido de carbono como una fracción permeada y dicho gas empobrecido en dióxido de carbono como una fracción retenida
- 25 11. Un método según cualquiera de los puntos 1 a 10, en el que se recupera dióxido de carbono de dicho vapor pobre en dióxido de carbono, a dicha segunda presión elevada, mediante adsorción selectiva usando un segundo sistema de adsorción que comprende al menos un lecho adsorbente que adsorbe selectivamente dióxido de carbono para producir dicho gas empobrecido en dióxido de carbono, produciéndose dicho gas rico en dióxido de carbono en la regeneración de dicho lecho, o lechos, de dicho segundo sistema de adsorción.
- 30 12. Un método según cualquiera de los puntos 1 a 11, en el que dicho gas de alimentación de dióxido de carbono comprende O_2 como un contaminante más, recuperándose una porción de dicho O_2 con dióxido de carbono, de manera que dicho gas rico en dióxido de carbono comprende O_2 , y dicho gas de regeneración enriquecido en NO_2 comprende O_2 .
- 35 13. Un método según el punto 12, en el que dicho vapor pobre en dióxido de carbono tiene una primera concentración de O_2 , y dicho gas rico en dióxido de carbono tiene una segunda concentración de O_2 que es superior a dicha primera concentración de O_2 en dicho vapor pobre en dióxido de carbono.
- 40 14. Un método según cualquiera de los puntos 1 a 13, en el que dicho gas de alimentación de dióxido de carbono tiene un primer caudal, y dicha porción de dicho gas rico en dióxido de carbono usada para regenerar dicho lecho, o lechos, de adsorción tiene un segundo caudal que es desde aproximadamente el 5% a aproximadamente el 25% de dicho primer caudal de dicho gas de alimentación de dióxido de carbono.
- 45 15. Un método según cualquiera de los puntos 1 a 14, en el que dicho gas rico en dióxido de carbono se usa para regenerar todo el lecho, o lechos, adsorbente de dicho primer sistema de adsorción.
- 50 16. Un método según cualquiera de los puntos 1 a 14, en el que dicho gas rico en dióxido de carbono se usa para regenerar una porción de dicho lecho, o lechos, adsorbente de dicho primer sistema de adsorción, regenerándose la porción restante de dicho lecho, o lechos, usando al menos otro gas regenerador.
- 55 17. Un método según cualquiera de los puntos 1 a 16, en el que dicho gas de alimentación de dióxido de carbono es, o deriva del, el gas de combustión regenerado en un sistema de combustión de tipo oxi-combustible, comprendiendo dicho método reciclar al menos una porción de dicho gas de regeneración enriquecido en NO_2 a dicho sistema de combustión de tipo oxi-combustible.
- 60 18. Un método según el punto 17, en el que dicho gas de regeneración enriquecido en NO_2 está a una presión suficiente para reciclar dicho gas a dicho sistema de combustión de tipo oxi-combustible sin compresión adicional.
- 65 19. Un método según el punto 17 ó 18, que comprende enfriar dicho gas de regeneración enriquecido en NO_2 para producir un condensado acuoso y separar dicho condensado acuoso antes de reciclar dicho gas.
20. Un método según cualquiera de los puntos 17 a 19, que comprende calentar dicho gas de regeneración enriquecido en NO_2 para impedir la producción del condensado acuoso antes de reciclar dicho gas.

21. Un método para separar agua y al menos NO₂ del gas de combustión de dióxido de carbono que comprende agua, NO_x, O₂ y N₂ como contaminantes, generado en un sistema de combustión de tipo oxi-combustible, comprendiendo dicho método:

5 hacer pasar dicho gas de combustión de dióxido de carbono, a una primera presión elevada, a través de un primer sistema de adsorción que adsorbe selectivamente agua y NO₂ para producir dióxido de carbono gaseoso seco, esencialmente exento de NO₂, comprendiendo dicho primer sistema de adsorción al menos un lecho adsorbente;

10 purificar dicho dióxido de carbono gaseoso seco, sustancialmente exento de NO₂, por debajo de 0°C para producir dióxido de carbono purificado como un líquido, y vapor pobre en dióxido de carbono que comprende al menos una porción principal de dicho O₂ y N₂;

15 recuperar dióxido de carbono y O₂ de dicho vapor pobre en dióxido de carbono, a una segunda presión elevada, para producir gas rico en dióxido de carbono que comprende O₂ y gas empobrecido en dióxido de carbono que es rico en N₂;

20 usar al menos una porción de dicho gas rico en dióxido de carbono para regenerar al menos una porción de dicho lecho, o lechos, adsorbente de dicho primer sistema de adsorción y producir gas de regeneración enriquecido en NO₂ que comprende O₂ y agua; y

 reciclar al menos una porción de dicho gas de regeneración enriquecido en NO₂ a dicho sistema de combustión de tipo oxi-combustible.

22. Un aparato para separar al menos NO₂ de un gas de alimentación de dióxido de carbono que comprende NO_x y al menos un gas no condensable como contaminante, comprendiendo dicho aparato:

25 un primer sistema de adsorción para adsorber selectivamente al menos NO₂ de dicho gas de alimentación, a una primera presión elevada, para producir dióxido de carbono gaseoso al menos sustancialmente exento de NO₂, comprendiendo dicho primer sistema de adsorción al menos un lecho adsorbente;

30 un sistema de purificación del dióxido de carbono para purificar dicho dióxido de carbono gaseoso, al menos sustancialmente exento de NO₂, para producir dióxido de carbono purificado y vapor pobre en dióxido de carbono que comprende al menos una porción principal de dicho gas, o gases, no condensable;

35 una instalación de conductos para introducir dióxido de carbono gaseoso al menos sustancialmente exento de NO₂, procedente de dicho primer sistema de adsorción, a dicho sistema de purificación del dióxido de carbono;

40 un sistema de recuperación de dióxido de carbono para recuperar dióxido de carbono de dicho vapor pobre en dióxido de carbono a una segunda presión elevada para producir gas rico en dióxido de carbono y gas empobrecido en dióxido de carbono que es rico en dicho gas, o gases, no condensable;

45 una instalación de conductos para introducir vapor pobre en dióxido de carbono, procedente de dicho sistema de purificación de dióxido de carbono, en dicho sistema de recuperación de dióxido de carbono;

 una instalación de conductos para introducir al menos una porción de dicho gas rico en dióxido de carbono en dicho primer sistema de adsorción para regenerar al menos una porción de dicho lecho, o lechos, adsorbente de dicho primer sistema de adsorción, y producir gas de regeneración enriquecido en NO₂.

23. Un aparato según el punto 22, en el que dicho sistema de recuperación de dióxido de carbono comprende un sistema de separación de membrana permeable selectiva para el dióxido de carbono, que tiene un lado de fracción permeada y un lado de fracción retenida.

24. Un aparato según el punto 22 ó 23, en el que el sistema de recuperación de dióxido de carbono comprende un segundo sistema de adsorción que comprende al menos un lecho adsorbente que adsorbe selectivamente dióxido de carbono.

25. Un aparato según los puntos 22 a 24, que comprende:

55 un sistema de combustión de tipo oxi-combustible para quemar un combustible en presencia de O₂ para producir calor y gas de combustión de dióxido de carbono; y

60 una instalación de conductos para reciclar al menos una porción de dicho gas de regeneración enriquecido en NO₂ desde dicho primer sistema de adsorción a dicho sistema de combustión de tipo oxi-combustible.

Lo que sigue es una discusión de las realizaciones de la presente invención, ejemplificadas en las Figuras, en las que:

la Figura 1 es una representación esquemática de una realización de la presente invención;

la Figura 2 es una representación esquemática de un lecho adsorbente para un primer sistema de adsorción, en el que el lecho adsorbente tiene tres capas adsorbentes;

la Figura 3 es una representación esquemática de un lecho adsorbente para un primer sistema de adsorción, en el que el lecho adsorbente tiene cuatro capas adsorbentes;

5 la Figura 4 es una lámina de un diagrama de flujo para un ejemplo comparativo tomado del documento US 2008/0176174 A; y

la Figura 5 es una lámina de un diagrama de flujo para una realización de la presente invención basada en el proceso descrito en la Figura 4.

10 Haciendo referencia a la Figura 1, se introduce una corriente 2 de carbón pulverizado, junto con una corriente 4 de O₂ (95% de O₂; 1% de N₂; y 4% de Ar) en un sistema 6 de combustión de tipo oxi-combustible donde se quema el carbón para producir calor y gas de combustión. Se separa una corriente 8 de gas de combustión de la unidad 6 de combustión de tipo oxi-combustible, se lava en una columna de lavado (no mostrada) para separar los componentes solubles en agua, tales como SO₃ y HCl, para producir gas de combustión lavado que se introduce en una primera
15 etapa 10 de un sistema de compresión donde el gas es comprimido a una presión inicial elevada de aproximadamente 1,5 MPa (15 bar).

Se introduce luego una corriente 12 de gas de combustión comprimido (72% de CO₂; 19% de N₂; 3% de Ar; 6% de O₂; y al menos agua, SO_x y NO_x como contaminantes) en un sistema reactor 14 de conversión de SO₂, dentro del cual el SO₂ del gas de combustión se convierte en condensado de ácido sulfúrico. En el sistema 14 de separación de SO₂, el gas de combustión comprimido se mantiene a la presión inicial elevada en presencia del O₂ procedente del gas de combustión y de agua en un primer reactor de gas agrio (no mostrado) durante un periodo de tiempo suficiente para convertir SO₂ en condensado de ácido sulfúrico y producir gas de combustión empobrecido en SO₂. Durante este tiempo, algo de los NO_x del gas de combustión se puede convertir también en condensado de ácido
20 nítrico. El condensado ácido (mixto) se separa del gas de combustión empobrecido en SO₂ y se separa una corriente 18 de condensado de ácido (mixto) y se trata adicionalmente según se requiera.

Se separa una corriente 16 del gas de combustión separada, empobrecida en SO₂, del sistema reactor 14 de combustión y se introduce en una segunda etapa 20 del sistema de compresión, donde el gas es comprimido a una
30 primera presión elevada de aproximadamente 3 MPa (30 bar).

Se introduce una corriente 22 de gas de combustión comprimido, empobrecido en SO₂, a la primera presión elevada, en un sistema 24 de separación de los NO_x, dentro del cual una porción de los NO_x del gas de combustión empobrecido en SO₂ se convierte en condensado de ácido nítrico. En el sistema 24 de separación de los NO_x, el gas de combustión comprimido, empobrecido en SO₂, se mantiene a la primera presión elevada en presencia de O₂, procedente del gas de combustión, y de agua, en un segundo reactor de gas agrio (no mostrado) durante un periodo de tiempo suficiente para convertir la porción de los NO_x en condensado de ácido nítrico y producir gas de combustión pobre en NO_x. El SO₂ residual, presente en el gas de combustión empobrecido en SO₂ se convertirá también en condensado de ácido sulfúrico durante este tiempo. El condensado ácido (mixto) se separa del gas de
40 combustión pobre en NO_x y se separa una corriente 28 del condensado ácido (mixto) y se trata adicionalmente según se requiera.

Se hace pasar una corriente separada 26 de gas de combustión pobre en NO_x (73% de CO₂; 19% de N₂; 3% de Ar; 5% de O₂; y al menos agua y NO_x como contaminantes) como un gas de alimentación de dióxido de carbono, a la primera presión elevada, sobre el lecho, o lechos, adsorbente (no mostrado) de un primer sistema 30 de adsorción. Se adsorben NO, NO₂ y agua del gas de alimentación dentro del primer sistema adsorbente para producir una corriente 32 de dióxido de carbono gaseoso seco, sustancialmente exento de NO_x (73% de CO₂; 19% de N₂; 3% de Ar; y 5% de O₂).

50 Si hubiese algo de CO o de cualquier SO_x residual en el gas de combustión pobre en NO_x, entonces estos contaminantes deberán ser separados también del gas por adsorción sobre la superficie del lecho, o lechos, de adsorción del primer sistema 30 de adsorción.

Se introduce la corriente 32 en un sistema 34 de purificación de dióxido de carbono donde se enfría mediante intercambio indirecto de calor frente a un refrigerante (no mostrado) para condensar dióxido de carbono en el gas y producir dióxido de carbono líquido y vapor pobre en dióxido de carbono que comprende la mayoría de los gases no condensables (por ejemplo, N₂, Ar y O₂) que se separan luego en una unidad de separación de fases (no mostrada). El vapor pobre en dióxido de carbono se puede enfriar más mediante intercambio indirecto de calor (no mostrado) para condensar dióxido de carbono adicional y producir vapor empobrecido en dióxido de carbono que comprende
60 los gases no condensables. El dióxido de carbono líquido adicional se puede separar del vapor empobrecido en dióxido de carbono en una unidad adicional de separación de fases (no mostrada).

Se separa una corriente 36 de dióxido de carbono líquido purificado (96% de CO₂; 2% de N₂; 1% de Ar; y 1% de O₂) del sistema 34 de purificación de dióxido de carbono, y se puede presurizar más según se requiera (no se muestra) y ser enviado al almacenamiento o ser usado en una EOR.

65

5 Se separa una corriente 38 de vapor pobre en dióxido de carbono (29% de CO₂; 51% de N₂; 7% de Ar; y 13% de O₂) de un sistema 34 de purificación de dióxido de carbono, y se introduce, a una segunda presión elevada (que es la misma que la primera presión elevada sujeta a cualquier caída de presión en el aparato aguas debajo de la segunda etapa 20 de compresión), en un sistema 40 de recuperación de dióxido de carbono que comprende un sistema (no mostrado) de separación de membrana permeable selectiva para el dióxido de carbono. El dióxido de carbono y el oxígeno pasan a través de la membrana, o membranas, del sistema de separación por membrana para producir gas rico en O₂/dióxido de carbono como una fracción permeada y gas empobrecido en dióxido de carbono que es rico en N₂ y Ar como una fracción retenida.

10 Se separa una corriente 44 de gas empobrecido en dióxido de carbono (7% de CO₂; 73% de N₂; 9% Ar; y 10% de O₂) del sistema 40 de recuperación de dióxido de carbono, se expande en un sistema de expansión (no mostrado) para generar trabajo, y al gas expandido resultante se le da salida a la atmósfera.

15 Se separa una corriente 42 del gas rico en O₂/dióxido de carbono (62% de CO₂; 16% de N₂; 5% de Ar; y 16% de O₂), que está aproximadamente a presión atmosférica, del sistema 40 de recuperación de dióxido de carbono y se recicla, sin ajuste de presión, al primer sistema 30 de adsorción donde se usa para regenerar el lecho, o lechos, adsorbente y producir gas de regeneración enriquecido en NO₂ que comprende NO y agua. Se separa una corriente 46 de gas de regeneración, enriquecido en NO₂ (62% de CO₂; 16% de N₂; 5% de Ar; y 16% de O₂; y al menos agua y NO_x como contaminantes), del primer sistema 30 de adsorción y se recicla al sistema 6 de combustión de tipo oxi-combustible para proporcionar parte de las necesidades de O₂ para la combustión.

20 El CO y los SO_x adsorbidos sobre el lecho, o lechos, adsorbente del primer sistema 30 de adsorción se desprenderán en la regeneración y se reciclarán al sistema 6 de combustión de tipo oxi-combustible con el gas de regeneración enriquecido en NO₂.

25 Las Figuras 2 y 3 describen una selección de posibles disposiciones de capas dentro de un lecho adsorbente en el primer sistema 30 de adsorción. En ambas figuras, la dirección del flujo del gas de alimentación de dióxido de carbono durante la fase de adsorción del ciclo de adsorción/regeneración del primer sistema de adsorción está indicada por la corriente 26 que va al lecho y la corriente 32 que abandona el lecho.

30 En una primera disposición de las capas del lecho descrito en la Figura 2, la capa 2A es un desecante ácido estable seleccionado del grupo que consiste en gel de sílice, vidrio poroso; zeolitas y sus mezclas; la capa 2B tiene una capacidad para el agua más alta que la capa 2A y se selecciona del grupo consistente en alúmina activada, gel de sílice, 3A zeolita y sus mezclas; y la capa 2C tiene una capacidad para el agua más alta que la capa 2B, por ejemplo 3A zeolita.

35 En una segunda disposición de las capas del lecho descrita en la Figura 2, la capa 2A es un desecante seleccionado del grupo consistente en alúmina, gel de sílice, carbono activado y sus mezclas; la capa 2B es un adsorbente reversible de los SO_x seleccionado del grupo consistente en alúmina, gel de sílice, zeolitas y sus mezclas; y la capa 2C es un adsorbente reversible de los NO_x seleccionado del grupo consistente en alúmina, gel de sílice, zeolitas; óxidos metálicos (bien soportados o puros; es decir no soportados) y sus mezclas.

40 Para la capa 2A se prefieren los desecantes a las zeolitas ya que tienen un bajo calor de adsorción del agua y una baja constante de la Ley de Henry. Esto permite que el agua se desprenda en el modo de presión oscilante y se reduzca la energía térmica (y energía calefactora) requerida para el desprendimiento del agua en comparación con una zeolita.

45 Los SO_x en presencia de agua y de O₂ pueden atacar químicamente a las zeolitas debido a la producción de ácido sulfúrico y la posterior extracción de los iones aluminio de la estructura de la zeolita. Sin embargo, las zeolitas pueden adsorber reversiblemente SO_x en ausencia de agua ya que se restringe la reducción del ácido sulfúrico. Por lo tanto, la capa 2A de desecante actúa como un lecho protector para el adsorbente reversible de los SO_x.

50 El reto clave para la capa final, la capa 2C, es la separación del NO. Se espera que la mayoría de los NO_x de la corriente 26 de alimentación sea NO. La capacidad adsorbente de la mayoría de los adsorbentes para el NO es menor que para el NO₂. Por lo tanto, para la capa 2C de esta disposición se requieren adsorbentes con altas capacidades de adsorber el NO. Los posibles materiales adsorbentes incluyen zeolitas intercambiadas con metales de transición y materiales que soportan óxidos de metales de transición.

55 En una tercera disposición de las capas del lecho descrito en la Figura 2, la capa 2A es un desecante seleccionado del grupo consistente en alúmina, gel de sílice, carbono activado y sus mezclas; la capa 2B es un adsorbente de los SO_x reversible, seleccionado del grupo consistente en alúmina, gel de sílice, zeolitas y sus mezclas; y la capa 2C es un adsorbente del NO₂ reversible, seleccionado del grupo consistente en alúmina, gel de sílice zeolitas, óxidos metálicos y sus mezclas.

60

65

5 Las dos primeras capas, las capas 2A y 2B, de la tercera disposición son las mismas que las dos primeras capas de la segunda disposición. Sin embargo, la capa final, la capa 2C, adsorbe la totalidad del NO₂ de la corriente 26 de alimentación y permite que al menos algo del NO salga del primer sistema de adsorción. Ya que los adsorbentes tienen una capacidad superior para el NO₂ que para el NO, la longitud de la capa final puede ser menor en la primera disposición ya que únicamente se requiere la separación del NO₂. Se requiere la separación del NO₂ en realizaciones en las que el dióxido de carbono se purifica aguas abajo del primer sistema adsorbente en un proceso a baja temperatura, es decir por debajo de 0°C, que produce dióxido de carbono líquido o si no quedará excluido. Sin embargo, el NO no quedará excluido en semejantes procesos a baja temperatura. Por el contrario, el NO terminará en el vapor pobre en dióxido de carbono y, finalmente, en el gas rico en dióxido de carbono usado para regenerar el lecho, o lechos, adsorbente del primer sistema de adsorción.

15 En una primera disposición de las capas del lecho descrito en la Figura 3, la capa 3A es un desecante seleccionado del grupo consistente en alúmina, gel de sílice, carbón activado y sus mezclas; la capa 3B es un adsorbente de los SO_x reversible, seleccionado del grupo consistente en alúmina, gel de sílice, zeolitas y sus mezclas; la capa 3C es un catalizador de la oxidación del CO/NO (soportado o no soportado) (o adsorbente del CO/NO) seleccionado del grupo consistente en catalizadores basados en metales de transición, catalizadores basados en metales nobles y sus mezclas; y la capa 3D es un adsorbente del NO₂ reversible seleccionado del grupo consistente en alúmina, gel de sílice, zeolitas, óxidos metálicos, y sus mezclas.

20 Las dos primeras capas, las capas 3A y 3B en esta disposición, son las mismas que para las disposiciones previas, es decir una capa desecante seguida de una capa de separación de los SO_x.

25 La tercera capa, la capa 3C, es una capa de catalizador en el lecho para oxidar cualquier CO y NO que haya en la corriente 26 de alimentación a CO₂ y NO₂, respectivamente. Ya que el NO₂ es más fácil de adsorber que el NO, la conversión de NO a NO₂ reduce el tamaño del lecho adsorbente requerido para separar los NO_x. Se debe separar tanto el agua como los SO_x antes de la capa 3C debido a que los catalizadores de la oxidación usados (por ejemplo, catalizadores de tipo hopcalita (CuO/MnO)) sean desactivados por el agua y los SO_x (de ahí las capas 3A y 3B). Por eso, después de que se hayan separado el agua y los SO_x, un catalizador de la oxidación puede convertir el CO en CO₂ y el NO en NO₂.

30 La capa adsorbente final, la capa 3D, es un material para la adsorción reversible del NO₂.

35 Las ventajas de esta disposición incluyen la separación de cualquier CO del gas de alimentación y la reducción de la longitud de la capa requerida para la separación del NO₂.

40 En la segunda disposición de las capas del lecho descrito en la Figura 3, la capa 3A es un desecante seleccionado del grupo consistente en alúmina, gel de sílice, carbono activado y sus mezclas; la capa 3B es un adsorbente de los SO_x reversible seleccionado del grupo consistente en alúmina, gel de sílice, zeolitas y sus mezclas; la capa 3C es un catalizador de la oxidación y reducción del NO (soportado o no soportado) (o adsorbente CO/NO) seleccionado del grupo consistente en catalizadores de metales de transición, catalizadores de metales nobles, y sus mezclas; y la capa 3D es un adsorbente del NO₂ reversible, seleccionado del grupo consistente en alúmina, gel de sílice, zeolitas, óxidos metálicos, y sus mezclas.

45 La segunda disposición de la Figura 3 es la misma que la primera disposición, excepto que la capa de catalizador, la capa 3C, es un catalizador de la reducción del NO similar al usado en los procesos SCR. Los catalizadores típicos incluyen óxido de vanadio y óxido de wolframio. En esta disposición, el NO presente en el gas 26 de alimentación se convierte en N₂, sobre el catalizador, en presencia de un gas reductor apropiado tal como el CO o NH₃.

50 Las ventajas de esta disposición incluyen la separación del CO del gas de alimentación y la conversión de NO en N₂ que no se congelará en un proceso de purificación del dióxido de carbono a baja temperatura, y que tampoco es un gas tóxico, de manera que se le puede dar salida al exterior sin recuperarlo.

55 El diagrama de flujo de la Figura 4 se basa en el proceso descrito en la Figura 2 del documento US 2008/0176174 A y ha sido incluido en esta memoria descriptiva a efectos de comparación con la presente invención. A las características que son comunes entre las Figuras 1 y 4 de la presente solicitud se les ha dado los mismos números de referencia.

60 En la Figura 4, la corriente 26 del gas de combustión es introducida, a la primera presión elevada de aproximadamente 3 MPa (30 bar), en el primer sistema 30 de adsorción que contiene dos lechos C103 adsorbentes en paralelo. El agua se separa del gas de combustión por adsorción sobre el lecho, o lechos, adsorbente, y del sistema 30 adsorbente sale el gas de combustión seco.

Se introduce una corriente 32 de gas de combustión seco en un sistema 34 de purificación de dióxido de carbono a baja temperatura, donde la corriente se enfría y se condensa parcialmente mediante intercambio indirecto de calor

en un sistema E101 de intercambio de calor para producir una corriente 48 de dos fases que es introducida en un primer sistema separador C101 de fases, donde se separan las fases vapor y líquida de la corriente.

5 La fase líquida, que contiene dióxido de carbono sustancialmente puro, se separa como la corriente 50, se hace pasar a través de la válvula V101 de expansión para producir una corriente 52 de dióxido de carbono líquido expandido a aproximadamente 1,7 MPa (17,5 bar). La corriente 52 se calienta mediante intercambio indirecto de calor en un sistema E101 de intercambio de calor para producir una corriente 54 de dióxido de carbono calentado que luego se comprime en un primer sistema K101 de compresión para producir una corriente 86 de dióxido de carbono comprimido a aproximadamente 11 MPa (110 bar). La corriente 86 es enfriada mediante intercambio indirecto de calor frente a un refrigerante en un sistema E105 de intercambio de calor para producir una corriente 36 de dióxido de carbono comprimido enfriado.

15 La fase vapor, que comprende dióxido de carbono y la mayoría de los gases no condensables procedentes del gas de combustión, se separa del primer sistema C101 separador de fases como una corriente 56 y se enfría mediante intercambio indirecto de calor en un sistema E102 de intercambio de calor para producir una corriente 60 de dos fases que se introduce en un segundo sistema C102 separador de fases, donde se separan las fases líquida y vapor.

20 La fase líquida, que contiene dióxido de carbono sustancialmente puro, se separa como la corriente 74, calentada mediante intercambio indirecto de calor en un sistema E102 de intercambio de calor, para producir una corriente 76 de dióxido de carbono calentado que se hace pasar luego a través de una válvula V102 de expansión para producir una corriente 78 de dióxido de carbono expandido a aproximadamente 0,8 MPa (8,7 bar). La corriente 78 se calienta mediante intercambio indirecto de calor en los sistemas E102 y E101 de intercambio de calor para producir una corriente 80 de dióxido de carbono calentado que se comprime en un segundo sistema K102 de compresión para producir una corriente 82 de dióxido comprimido a aproximadamente 1,7 MPa (17,4 bar). La corriente 82 se enfría mediante intercambio indirecto de calor frente a un refrigerante, en un sistema 104 de intercambio de calor, para producir una corriente 84 de dióxido de carbono comprimido enfriado, que se combina con la corriente 54 que se va a comprimir más, a aproximadamente 11 MPa (110 bar).

30 La fase vapor pobre en dióxido de carbono, que comprende la mayoría de los gases no condensables procedentes del gas de combustión, se separa del segundo sistema C102 separador de fases como la corriente 62, y se calienta mediante intercambio indirecto de calor en los sistemas E102 y E101 para producir una corriente 38 de gas rico en gases no condensables calentados que se introduce a aproximadamente 3 MPa (30 bar) en un sistema 40 de recuperación de dióxido de carbono que comprende un sistema M101 de separación de membrana selectiva. El dióxido de carbono y el O₂ pasan a través de la membrana, o membranas, del sistema M101 de separación de membrana para producir gas rico en O₂/dióxido de carbono como una fracción permeada y gas empobrecido en dióxido de carbono que es rico en N₂ y Ar como una fracción retenida.

40 Se recicla una corriente 66 de gas rico en O₂/dióxido de carbono al sistema de combustión de tipo oxi-combustible (no mostrado) que produce el gas de combustión.

45 Una corriente 64 de gas rico en Ar/N₂ se calienta mediante intercambio indirecto de calor en un sistema E103 de intercambio de calor para producir una corriente 68 de gas calentado que se expande en un sistema K103 de expansión para producir una corriente 70 de gas rico en Ar/N₂ expandido. La corriente 70 se usa, opcionalmente después de que al menos una porción de ella haya sido calentada, para regenerar los lechos C103 adsorbentes del sistema 30 adsorbente. Luego, habitualmente, se hace salir al exterior una corriente 72 de gas de regeneración gastado.

50 La lámina del diagrama de flujo de la Figura 5 describe una realización de la presente invención basada en el proceso descrito en la Figura 4. En la Figura 5, los lechos C103 adsorbentes del sistema 30 adsorbente no se regeneran usando la fracción de gas retenido rico en Ar/N₂, procedente del sistema M101 separador de membrana, del sistema 40 de recuperación de dióxido de carbono. Por el contrario, los lechos C103 se regeneran usando la fracción de gas permeado rico en dióxido de carbono/O₂ procedente del sistema M101 separador de membrana.

55 A las características del procedimiento descrito en la Figura 5 que son comunes al proceso descrito en la Figura 4 se les ha dado los mismos números de referencia. Lo que sigue es una discusión de las diferentes características del proceso de la Figura 5.

60 Se separa agua, NO₂ y N₂O del gas de combustión mediante adsorción sobre el lecho, o lechos, adsorbente 103, y abandona el sistema 30 adsorbente un gas de combustión seco, pobre en NO_x. En realizaciones en donde los lechos adsorbentes comprenden un catalizador de la oxidación del CO, el CO procedente del gas de combustión se oxida en presencia de O₂ para producir CO₂ que abandona el sistema 30 adsorbente con el gas de combustión seco, pobre en NO_x. Además, donde hay catalizador de la oxidación del CO, capaz de oxidar también el NO, el NO procedente del gas de combustión se oxida en presencia de O₂ para formar NO₂ que es adsorbido por los lechos adsorbentes C103. Como alternativa, los lechos adsorbentes pueden comprender un catalizador de la reducción del

NO para reducir el NO en presencia de un gas reductor, tal como metano y/o CO, para formar N₂ que abandona el sistema 30 adsorbente con el gas de combustión seco, pobre en NO_x.

5 Se separa una corriente 42 de gas rico en dióxido de carbono/O₂ del lado del permeado del sistema M101 de separación selectiva de membrana, y al menos una porción de esta corriente se introduce, opcionalmente después de calentar al menos una parte de esta porción de la corriente, en el sistema 30 de adsorción para regenerar los lechos C103. Después de regenerar los lechos, el gas de regeneración húmedo, enriquecido en NO₂, es reciclado luego al sistema de combustión de tipo oxi-combustible (no mostrado), opcionalmente después de combinarse con una porción del gas rico en dióxido de carbono/O₂ que no se usa para regenerar los lechos adsorbentes C103.

10 Se separa una corriente 44 de gas rico en Ar/N₂ del lado del retenido del sistema M101 de separación de membrana, se calienta mediante intercambio indirecto de calor en un sistema E103 de intercambio de calor para producir la corriente 68 de gas calentado que se expande en un sistema K103 de expansión para producir la corriente 70 de gas expandido, rico en Ar/N₂. A la corriente 70 se le puede dar luego salida al aire.

15 EJEMPLO COMPARATIVO

A modo de ejemplo comparativo, se ha llevado a cabo una simulación por ordenador usando el software APSEN™ Plus (versión 2006.5; © Aspen Technology, Inc.) respecto al proceso descrito en la Figura 4 que se toma del documento US 2008/0176174 A (véase la Figura 2 y la Tabla 3 del mismo). Se han cambiado las concentraciones de entrada de NO y de NO₂, de las dadas en la Tabla 3 del documento US 2008/0176174 A, y se ha añadido CO y N₂O como componentes adicionales. La unidad 30 de adsorción está diseñada únicamente para separar agua, y se regenera usando la corriente 70 de gas residual obtenido después de expandir el gas empobrecido en dióxido de carbono que es rico en el gas, o gases, no condensable. A la corriente 72, habitualmente, se le dará salida a la atmósfera.

25 No se ha proporcionado una cifra para la temperatura de la corriente 72 que abandona el sistema 30 de adsorción después de la regeneración del lecho, o lechos, adsorbente de la presente memoria descriptiva, ya que la temperatura de esta corriente no es constante, variando considerablemente durante el proceso de regeneración.

30 Los resultados de las simulaciones se presentan en las siguientes tablas de balances de calor y de masa.

ES 2 460 690 T3

Tabla 1 – Proceso de la Figura 4

Corriente	-	26	32	48	50	52	54	56	60	62	38	64	66
Presión	MPa (bar)	3 (30)	3 (30)	3 (29,8)	3 (29,8)	1,7 (17,45495)	1,7 (17,35495)	3 (29,8)	3 (29,7)	3 (29,7)	3 (29,65)	3 (29,65)	0,1 (1,1)
Temperatura	°C	24,29	24,29	-33,43	-33,43	-38,41	15,56	-33,43	-50,00	-50,00	15,56	15,56	15,56
Caudal	kg/s	158,33	155,65	155,65	82,93	82,93	82,93	72,72	72,72	46,29	46,29	25,21	21,07
CO ₂	% en moles	73,1154	72,8477	72,8477	96,8240	96,8240	96,8240	49,6485	49,6485	28,8999	28,8999	7,1771	62,0327
N ₂	% en moles	18,8809	19,1573	19,1573	2,0937	2,0937	2,0937	35,6677	35,6677	50,4330	50,4330	72,6435	16,5563
Ar	% en moles	2,9635	3,0069	3,0069	0,3805	0,3805	0,3805	5,5481	5,5481	7,8057	7,8057	9,6925	4,9279
O ₂	% en moles	4,8243	4,8949	4,8949	0,6163	0,6163	0,6163	9,0348	9,0348	12,7384	12,7384	10,3341	16,4055
H ₂ O	ppm	1239,86	0,38	0,38	0,49	0,49	0,49	0,27	0,27	0,17	0,17	0,00	0,42
NO	ppm	239,78	243,29	243,29	47,01	47,01	47,01	433,20	433,20	592,35	592,35	735,53	373,96
NO ₂	ppm	179,84	182,47	182,47	367,47	367,47	367,47	3,46	3,46	0,03	0,03	0,03	0,02
N ₂ O	ppm	299,73	304,11	304,11	413,54	413,54	413,54	198,24	198,24	111,71	111,71	138,71	70,52
CO	ppm	199,82	202,74	202,74	26,17	26,17	26,17	373,59	373,59	525,55	525,55	652,58	331,79

Corriente	-	68	70	72	74	76	78	80	82	84	86	36
Presión	MPa (bar)	3 (29,65)	0,1 (1,1)	0,1 (1,1)	3 (29,7)	3 (29,65)	0,8 (8,664452)	0,8 (8,464452)	1,7 (17,35495)	1,7 (17,35495)	11 (110)	11 (110)
Temperatura	°C	300,00	4,27	-	-50,00	-42,97	-54,56	15,56	72,00	25,00	183,64	43,00
Caudal	kg/s	25,21	25,21	27,90	26,43	26,43	26,43	26,43	26,43	26,43	109,36	109,36
CO ₂	% en moles	7,1771	7,1771	13,1541	95,9951	95,9951	95,9951	95,9951	95,9951	95,9951	96,6232	96,6232
N ₂	% en moles	72,6435	72,6435	67,5164	2,6862	2,6862	2,6862	2,6862	2,6862	2,6862	2,2372	2,2372
Ar	% en moles	9,6925	9,6925	9,01124	0,5051	0,5051	0,5051	0,5051	0,5051	0,5051	0,4107	0,4107
O ₂	% en moles	10,3341	10,3341	9,6238	0,7621	0,7621	0,7621	0,7621	0,7621	0,7621	0,6516	0,6516
H ₂ O	ppm	0,00	0,00	5509,67	0,49	0,49	0,49	0,49	0,49	0,49	0,49	0,49
NO	ppm	735,53	735,53	684,05	77,72	77,72	77,72	77,72	77,72	77,72	54,45	54,45
NO ₂	ppm	0,03	0,03	1,63	11,14	11,14	11,14	11,14	11,14	11,14	281,17	281,17
N ₂ O	ppm	138,71	138,71	131,27	391,51	391,51	391,51	391,51	391,51	391,51	408,20	408,20
CO	ppm	652,58	652,58	606,79	34,16	34,16	34,16	34,16	34,16	34,16	28,11	28,11

En el ejemplo comparativo, la corriente 72, a la que se le ha dado salida al exterior, contiene cantidades significativas de NO y CO, y la corriente producto 36 de dióxido de carbono contiene cantidades significativas de NO₂ y N₂O.

5 EJEMPLO

También se han llevado a cabo simulaciones por ordenador usando el software APSEN™ con respecto a la realización de la presente invención descrita en la Figura 5, que es una versión modificada del proceso descrito en la Figura 4.

10 En relación a esto, se ha llevado a cabo una primera simulación en la que la unidad C103 de adsorción contiene capas extra de material adsorbente para separar NO₂ y N₂O. Además, la corriente 42, rica en dióxido de carbono, procedente del sistema 40 de recuperación de dióxido de carbono se usa para regenerar el sistema 30 de adsorción, en vez de la corriente 70 de gas expandido, empobrecido en dióxido de carbono, que comprende el gas, o gases, no condensable.

15 Además, se ha llevado a cabo una segunda simulación que es la misma que la primera simulación, con la excepción de que se añade un catalizador de la oxidación a los lechos adsorbentes del sistema de adsorción, para convertir CO y NO, en presencia de O₂, en dióxido de carbono y NO₂, respectivamente.

20 No se ha proporcionado una cifra para la temperatura de la corriente 46 que abandona el sistema 30 de adsorción después de la regeneración del lecho, o lechos, adsorbente de la presente memoria descriptiva, ya que la temperatura de esta corriente no es constante, variando considerablemente durante el proceso de regeneración.

Los resultados de las simulaciones se presentan en las siguientes tablas de balances de calor y de masa.

ES 2 460 690 T3

Tabla 2 – Realización de la Figura 5 (sin catalizador)

Corriente	-	26	32	48	50	52	54	56	60	62	38	44	42
Presión	MPa (bar)	3 (30)	3 (30)	3 (29,8)	3 (29,8)	1,7 (17,45495)	1,7 (17,35495)	3 (29,8)	3 (29,7)	3 (29,7)	3 (29,65)	3 (29,65)	0,1 (1,1)
Temperatura	°C	24,29	24,29	-33,43	-33,43	-38,42	15,56	-33,43	-50,00	-50,00	15,56	15,56	15,56
Caudal	kg/s	158,33	155,57	155,57	82,81	82,81	82,81	72,76	72,76	46,29	46,29	25,21	21,08
CO ₂	% en moles	73,1154	72,8796	72,8796	96,8918	96,8918	96,8918	49,6874	49,6874	28,9105	28,9105	7,1805	62,0451
N ₂	% en moles	18,8809	19,1657	19,1657	2,0963	2,0963	2,0963	35,6522	35,6522	50,4317	50,4317	72,6496	16,5531
Ar	% en moles	2,9635	3,0082	3,0082	0,3807	0,3807	0,3807	5,5459	5,5459	7,8059	7,8059	9,6937	4,9271
O ₂	% en moles	4,8243	4,8970	4,8970	0,6166	0,6166	0,6166	9,0313	9,0313	12,7387	12,7387	10,3355	16,4032
H ₂ O	ppm	1239,86	0,38	0,38	0,49	0,49	0,49	0,27	0,27	0,17	0,17	0,00	0,43
NO	ppm	239,78	243,40	243,40	47,04	47,04	47,04	433,05	433,05	592,36	592,36	735,62	373,90
NO ₂	ppm	179,84	9,15	9,15	18,43	18,43	18,43	0,17	0,17	0,00	0,00	0,00	0,00
N ₂ O	ppm	299,73	39,63	39,63	53,91	53,91	53,91	25,84	25,84	14,56	14,56	18,08	9,19
CO	ppm	199,82	202,83	202,83	26,20	26,20	26,20	373,43	373,43	525,53	525,53	652,64	331,72

Tabla 2 (continuación)

Corriente	-	46	68	70	74	76	78	80	82	84	86	36
Presión	MPa (bar)	0,1 (1,1)	3 (29,65)	0,1 (1,1)	3 (29,7)	3 (29,65)	0,8 (8,664452)	0,8 (8,464452)	1,7 (17,35495)	1,7 (17,35495)	11 (110)	11 (110)
Temperatura	°C	-	300,00	4,26	-50,00	-42,97	-54,57	15,56	72,00	25,00	183,65	43,00
Caudal	kg/s	23,84	25,21	25,21	26,47	26,47	26,47	26,47	26,43	26,47	109,28	109,28
CO ₂	% en moles	64,7677	7,1805	7,1805	96,0301	96,0301	96,0301	96,0301	96,0301	96,0301	96,6826	96,6826
N ₂	% en moles	14,9854	72,6496	72,6496	2,6864	2,6864	2,6864	2,6864	2,6864	2,6864	2,2395	2,2395
Ar	% en moles	4,4259	9,6937	9,6937	0,5051	0,5051	0,5051	0,5051	0,5051	0,5051	0,4109	0,4109
O ₂	% en moles	14,6688	10,3355	10,3355	0,7620	0,7620	0,7620	0,7620	0,7620	0,7620	0,6519	0,6519
H ₂ O	ppm	8070,29	0,00	0,00	0,49	0,49	0,49	0,49	0,49	0,49	0,49	0,49
NO	ppm	336,06	735,62	735,62	77,72	77,72	77,72	77,72	77,72	77,72	54,48	54,48
NO ₂	ppm	1112,30	0,00	0,00	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	14,10	14,10
N ₂ O	ppm	1705,91	18,08	18,08	51,02	51,02	51,02	51,02	51,02	51,02	53,21	53,21
CO	ppm	297,98	652,64	652,64	34,17	34,17	34,17	34,17	34,17	34,17	28,13	28,13

ES 2 460 690 T3

Tabla 3 – Realización de la Figura 5 (con catalizador)

Corriente	-	26	32	48	50	52	54	56	60	62	38	44	42
Presión	MPa (bar)	3 (30)	3 (30)	3 (29,8)	3 (29,8)	1,7 (17,45495)	1,7 (17,35495)	3 (29,8)	3 (29,7)	3 (29,7)	3 (29,65)	3 (29,65)	0,1 (1,1)
Temperatura	°C	24,29	24,29	-33,43	-33,43	-38,42	17,16	-33,43	-50,00	-50,00	17,16	17,16	17,16
Caudal	kg/s	158,33	155,54	155,54	82,95	82,95	82,95	72,59	72,59	46,18	46,18	25,16	21,02
CO ₂	% en moles	73,1154	72,9263	72,9263	96,8923	96,8923	96,8923	49,6876	49,6876	28,9121	28,9121	7,1788	62,0768
N ₂	% en moles	18,8809	19,1732	19,1732	2,1005	2,1005	2,1005	35,7278	35,7278	50,5364	50,5364	72,7788	16,5951
Ar	% en moles	2,9635	3,0094	3,0094	0,3815	0,3815	0,3815	5,5575	5,5575	7,8218	7,8218	9,7107	4,9394
O ₂	% en moles	4,8243	4,8795	4,8795	0,6154	0,6154	0,6154	9,0142	9,0142	12,7140	12,7140	10,3124	16,3788
H ₂ O	ppm	1239,86	0,38	0,38	0,49	0,49	0,49	0,27	0,27	0,17	0,17	0,00	0,43
NO	ppm	239,78	36,52	36,52	7,07	7,07	7,07	65,09	65,09	89,02	89,02	110,52	56,22
NO ₂	ppm	179,84	19,52	19,52	39,27	39,27	39,27	0,37	0,37	0,00	0,00	0,00	0,00
N ₂ O	ppm	299,73	39,65	39,65	53,89	53,89	53,89	25,83	25,83	14,55	14,55	18,07	9,19
CO	ppm	199,82	20,29	20,29	2,63	2,63	2,63	37,42	37,42	52,66	52,66	65,38	33,25

Corriente	-	46	68	70	74	76	78	80	82	84	86	36
Presión	MPa (bar)	0,1 (1,1)	3 (29,65)	0,1 (1,1)	3 (29,7)	3 (29,65)	0,8 (8,664452)	0,8 (8,464452)	1,7 (17,35495)	1,7 (17,35495)	11 (110)	11 (110)
Temperatura	°C	-	300,00	4,25	-50,00	-42,97	-54,56	17,16	73,80	25,00	185,26	43,00
Caudal	kg/s	23,82	25,16	25,16	26,41	26,41	26,41	26,41	26,41	26,41	109,35	109,35
CO ₂	% en moles	64,7221	7,1788	7,1788	96,0348	96,0348	96,0348	96,0348	96,0348	96,0348	96,6848	96,6848
N ₂	% en moles	14,9997	72,7788	72,7788	2,6919	2,6919	2,6919	2,6919	2,6919	2,6919	2,2436	2,2436
Ar	% en moles	4,4300	9,7107	9,7107	0,5061	0,5061	0,5061	0,5061	0,5061	0,5061	0,4117	0,4117
O ₂	% en moles	14,6239	10,3124	10,3124	0,7605	0,7605	0,7605	0,7605	0,7605	0,7605	0,6505	0,6505
H ₂ O	ppm	8079,59	0,00	0,00	0,49	0,49	0,49	0,49	0,49	0,49	0,49	0,49
NO	ppm	50,45	110,52	110,52	11,68	11,68	11,68	11,68	11,68	11,68	8,18	8,18
NO ₂	ppm	2375,65	0,00	0,00	1,19	1,19	1,19	1,19	1,19	1,19	30,05	30,05
N ₂ O	ppm	1707,85	18,07	18,07	51,00	51,00	51,00	51,00	51,00	51,00	53,19	53,19
CO	ppm	29,83	65,38	65,38	3,42	3,42	3,42	3,42	3,42	3,42	2,82	2,82

Respecto a la primera simulación de la Figura 5, hay que indicar que las cantidades de NO_2 y N_2O en el producto de dióxido de carbono se reducen con respecto al producto de dióxido de carbono de la Figura 4. En relación con esto, el envío de menos NO_2 al sistema de purificación de dióxido de carbono a baja temperatura reduce la posibilidad de excluir problemas.

- 5 En la segunda simulación, las cantidades de CO y NO presentes en la corriente 70 de salida al exterior son significativamente inferiores a las del ejemplo comparativo.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para separar al menos NO_2 de un gas de alimentación de dióxido de carbono que comprende NO_x y al menos un gas no condensable como contaminantes, comprendiendo dicho método:
- 10 hacer pasar dicho gas de alimentación de dióxido de carbono, a una primera presión elevada, a través de un primer sistema de adsorción que adsorbe selectivamente al menos NO_2 para producir dióxido de carbono gaseoso al menos sustancialmente exento de NO_2 , comprendiendo el primer sistema de adsorción al menos un lecho adsorbente;
- 15 purificar dicho dióxido de carbono gaseoso, al menos sustancialmente exento de NO_2 , para producir dióxido de carbono purificado y vapor pobre en dióxido de carbono que comprende al menos una porción principal de dicho gas, o gases, no condensable;
- 20 recuperar dióxido de carbono de dicho vapor pobre en dióxido de carbono, a una segunda presión elevada, para producir gas rico en dióxido de carbono y gas empobrecido en dióxido de carbono que es rico en dicho gas, o gases, no condensables;
- 25 usar al menos una porción de dicho gas rico en dióxido de carbono para generar al menos una porción de dicho lecho, o lechos, adsorbente de dicho primer sistema de adsorción y producir gas de regeneración enriquecido en NO_2 ; y
- 30 en el que dicho gas de alimentación de dióxido de carbono es, o deriva de, el gas de combustión generado en un sistema de combustión de tipo oxi-combustible, comprendiendo dicho método reciclar al menos una porción de dicho gas de regeneración enriquecido en NO_2 a dicho sistema de combustión de tipo oxi-combustible.
- 35 2. Un método según la reivindicación 1, en el que dicho primer sistema de adsorción adsorbe también NO de dicho gas de alimentación, de manera que dicho dióxido de carbono gaseoso al menos sustancialmente exento de NO_2 está al menos sustancialmente exento de NO_x , y dicho gas de regeneración enriquecido en NO_2 comprende NO.
- 40 3. Un método según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que dicho primer sistema de adsorción comprende un catalizador de la oxidación del NO en presencia de O_2 para producir NO_2 que es adsorbido por dicho primer sistema de adsorción, y se desprende en la regeneración de dicho lecho, o lechos, adsorbente, de manera que dicho gas de regeneración enriquecido en NO_2 comprende NO_2 adicional.
- 45 4. Un método según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que dicho primer sistema de adsorción comprende un catalizador de la reducción del NO para reducir NO en presencia de un gas reductor para producir N_2 , estando dicho dióxido de carbono gaseoso, al menos sustancialmente exento de NO_2 , enriquecido con N_2 .
- 50 5. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que dicho gas de alimentación de dióxido de carbono comprende NO_2 como un contaminante adicional, y dicho primer sistema de adsorción adsorbe N_2O de dicho gas de alimentación, de manera que dicho dióxido de carbono gaseoso al menos sustancialmente exento de NO_2 es al menos pobre en N_2O , y dicho gas de regeneración enriquecido en NO_2 comprende N_2O .
- 55 6. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que dicho gas de alimentación de dióxido de carbono comprende agua como un contaminante adicional, y dicho primer sistema de adsorción adsorbe agua de dicho gas de alimentación, de manera que dicho dióxido de carbono gaseoso al menos sustancialmente exento de NO_2 está al menos sustancialmente seco, y dicho gas de regeneración en NO_2 comprende agua.
- 60 7. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que dicho gas de alimentación de dióxido de carbono comprende SO_x como un contaminante adicional, y dicho primer sistema de adsorción adsorbe SO_x de dicho gas de alimentación, de manera que dicho dióxido de carbono gaseoso al menos sustancialmente exento de NO_2 está al menos sustancialmente exento de SO_x , y dicho gas de regeneración enriquecido en NO_2 comprende SO_x .
- 65 8. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que dicho gas de alimentación de dióxido de carbono comprende CO como un contaminante adicional, y dicho primer sistema de adsorción adsorbe CO de dicho gas de alimentación, de manera que dicho dióxido de carbono gaseoso al menos sustancialmente exento de NO_2 , está al menos sustancialmente exento de CO.
- 70 9. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que dicho primer sistema de adsorción comprende un catalizador de la oxidación de CO para oxidar CO en presencia de O_2 para producir dióxido de carbono, de manera que dicho dióxido de carbono gaseoso, al menos sustancialmente exento de NO_2 , comprende dióxido de carbono adicional.

10. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que se recupera dióxido de carbono de dicho vapor pobre en dióxido de carbono, a dicha segunda presión elevada, mediante permeabilidad a través de una membrana permeable, selectiva para el dióxido de carbono, para producir dicho gas rico en dióxido de carbono como una fracción de permeado y dicho gas empobrecido en dióxido de carbono como una fracción de retenido.
- 5 11. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que se recupera dióxido de carbono de dicho vapor pobre en dióxido de carbono, a dicha segunda presión elevada, por adsorción selectiva usando un segundo sistema de adsorción que comprende al menos un lecho adsorbente que adsorbe selectivamente dióxido de carbono para producir dicho gas empobrecido en dióxido de carbono, produciéndose dicho gas rico en dióxido de carbono en la regeneración de dicho lecho, o lechos, de dicho segundo sistema de adsorción.
- 10 12. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que dicho gas de alimentación de dióxido de carbono comprende O_2 como un contaminante adicional, recuperándose una porción de dicho O_2 con dióxido de carbono, de manera que dicho gas rico en dióxido de carbono comprende O_2 y dicho gas de regeneración enriquecido en NO_2 comprende O_2 .
- 15 13. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que dicho gas de alimentación de dióxido de carbono tiene un primer caudal y dicha porción de dicho gas rico en dióxido de carbono usado para regenerar dicho lecho, o lechos, de adsorción tiene un segundo caudal que es del 5% al 25% de dicho primer caudal de dicho gas de alimentación de dióxido de carbono.
- 20 14. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que dicho gas rico en dióxido de carbono se usa para regenerar la totalidad de dicho lecho, o lechos, adsorbente de dicho primer sistema adsorbente.
- 25 15. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que dicho gas rico en dióxido de carbono se usa para regenerar una porción de dicho lecho, o lechos, adsorbente de dicho primer sistema de adsorción, regenerándose la porción restante de dicho lecho, o lechos, usando al menos otro gas regenerador.
- 30 16. Un aparato para separar al menos NO_2 de un gas de combustión de dióxido de carbono que comprende NO_x y al menos un gas no condensable como contaminantes, comprendiendo dicho aparato:
- un sistema (6) de combustión de tipo oxi-combustible para quemar un combustible en presencia de O_2 para producir calor y dicho gas de combustión de dióxido de carbono;
- 35 un primer sistema (30) de adsorción para adsorber selectivamente al menos NO_2 de dicho gas de combustión a una primera presión elevada para producir dióxido de carbono gaseoso al menos sustancialmente exento de NO_2 , comprendiendo dicho primer sistema (30) de adsorción al menos un lecho adsorbente (2A-2C);
- un sistema (34) de purificación de dióxido de carbono para purificar dicho dióxido de carbono gaseoso, al menos sustancialmente exento de NO_2 , para producir dióxido de carbono purificado y vapor pobre en dióxido de carbono que comprende al menos una porción principal de dicho gas, o gases, no condensable;
- 40 una instalación (32) de conductos para introducir dióxido de carbono gaseoso, al menos sustancialmente exento de NO_2 , procedente de dicho primer sistema (30) de adsorción, en dicho sistema (43) de purificación de dióxido de carbono;
- un sistema (40) de recuperación de dióxido de carbono para recuperar dióxido de carbono a partir de dicho vapor pobre en dióxido de carbono, a una segunda presión elevada, para producir gas rico en dióxido de carbono y gas empobrecido en dióxido de carbono que es rico en dicho gas, o gases, no condensable;
- 45 una instalación (38) de conductos para introducir vapor pobre en dióxido de carbono, procedente de dicho sistema (34) de purificación de dióxido de carbono, en dicho sistema (40) de recuperación de dióxido de carbono;
- una instalación (42) de conductos para introducir al menos una porción de dicho gas rico en dióxido de carbono en dicho primer sistema (30) de adsorción para regenerar al menos una porción de dicho lecho, o lechos, adsorbente (2A-2C) de dicho primer sistema (30) de adsorción y producir gas de regeneración enriquecido en NO_2 ; y
- 50 una instalación (46) de conductos para reciclar al menos una porción de dicho gas de regeneración enriquecido en NO_2 procedente de dicho primer (30) sistema de adsorción a dicho sistema (6) de combustión de tipo oxi-combustible.
- 55

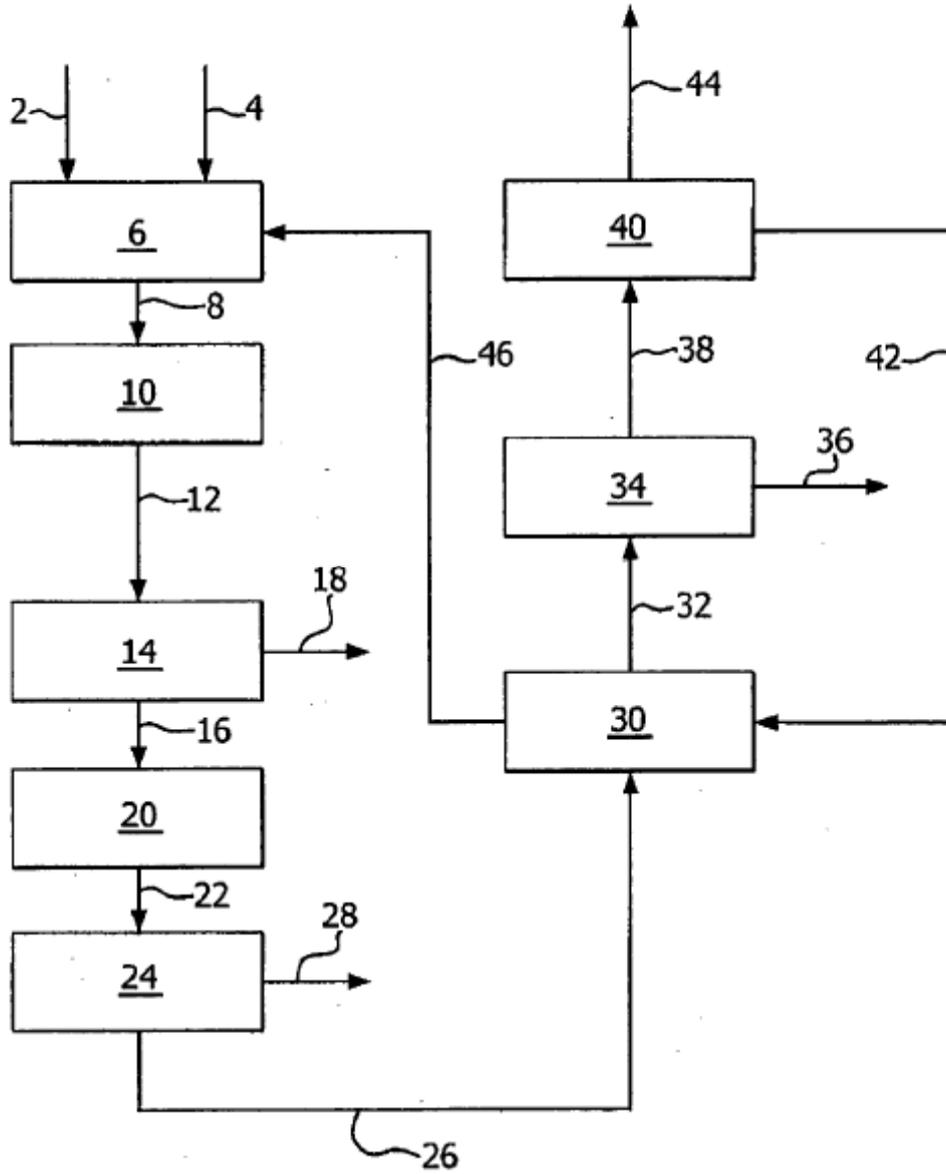


FIG. 1

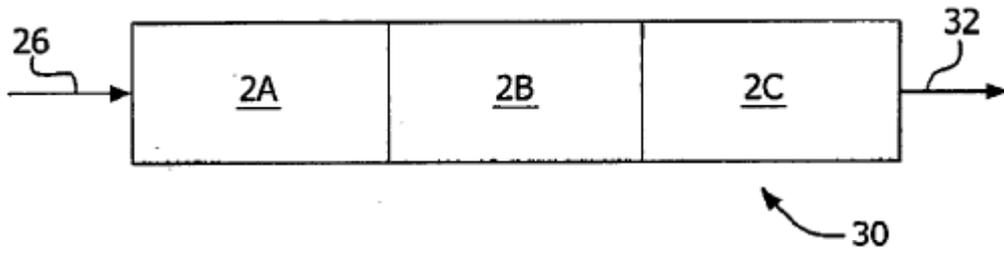


FIG. 2

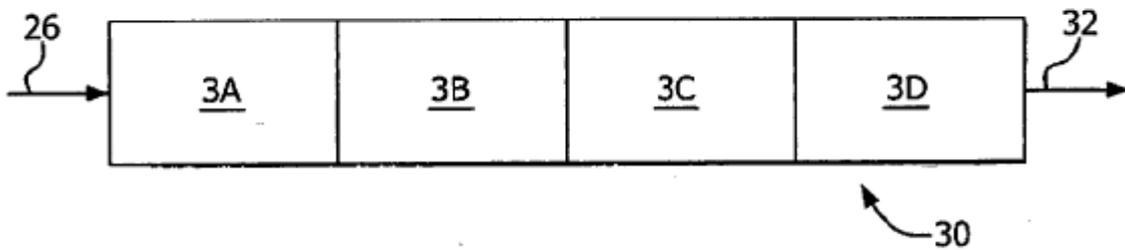


FIG. 3

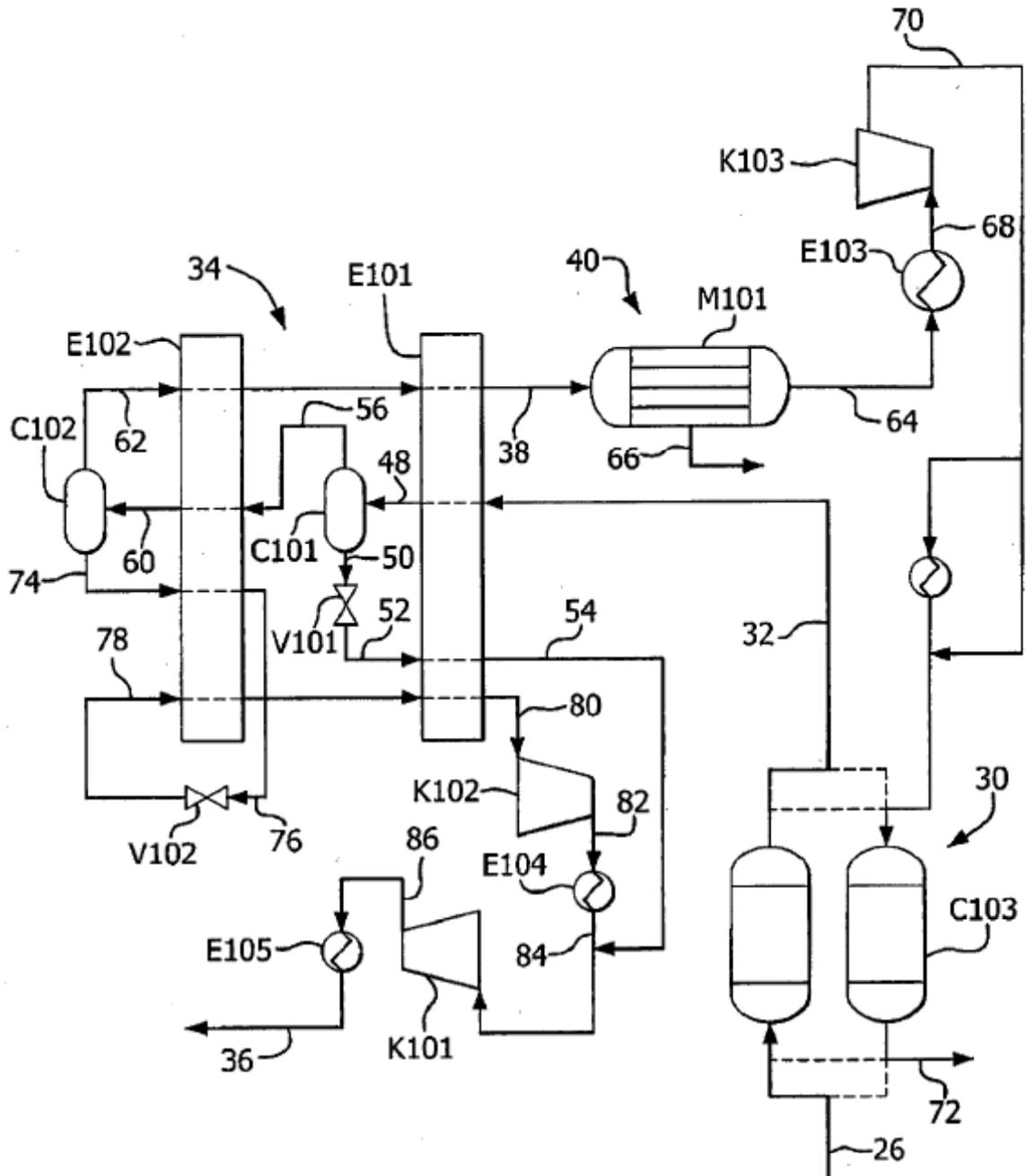


FIG. 4

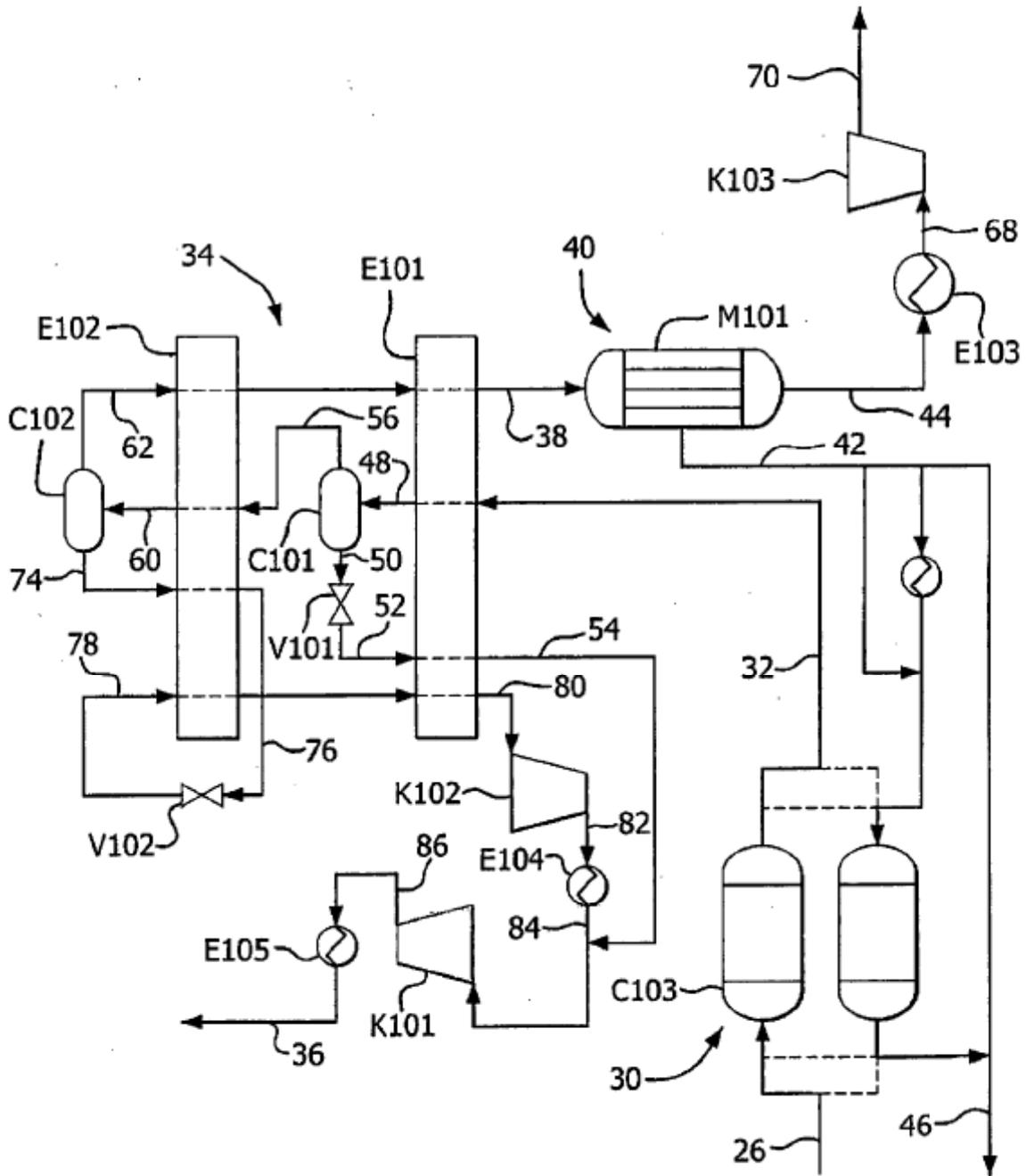


FIG. 5