

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

Т3

1 Número de publicación: **2 488 965** 

51 Int. CI.:	
B01D 53/14	(2006.01)
B01D 53/22	(2006.01)
B01D 53/75	(2006.01)
B01D 53/86	(2006.01)
B03C 3/00	(2006.01)
C07C 29/15	(2006.01)
E04H 12/34	(2006.01)

(12)	TRADUCCIÓN DE P.	ATENTE EL	JROPEA
96 Fecha de presentación y	número de la solicitud europea:	20.08.2008	E 08827982 (3)
(97) Fecha y número de publi	cación de la concesión europea:	07.05.2014	EP 2185269

<sup>(54)</sup> Título: Planta modular para la retirada de contaminantes de gases de combustión producidos por procedimientos industriales

30 Prioridad:	73 Titular/es:
20.08.2007 IT RM20070446	AST ENGINEERING S.R.L. (50.0%) Via Rava 30 00185 Roma, IT v
<ul> <li>(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:</li> <li>01.09.2014</li> </ul>	CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE (C.N.R.) (50.0%) (72) Inventor/es:
	NARDO, TOMMASO; NARDO, ANTONIO MARIA; BASILE, ANGELO y GALLUCCI, FAUSTO ( <sup>74</sup> ) Agente/Representante: CARPINTERO LÓPEZ, Mario

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

#### DESCRIPCIÓN

Planta modular para la retirada de contaminantes de gases de combustión producidos por procedimientos industriales

#### Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a una planta modular para la retirada de contaminantes procedentes de gas de combustión producidos por medio de procedimientos industriales.

En particular, la invención se refiere a una planta, que constituye el denominado "sistema AST-CNR/ITM" de emisiones cero, que está equipada con tratamiento de humos, para la separación y utilización de los contaminantes retirados, para la captura de CO<sub>2</sub> y la transformación del mismo en metanol en los reactores de membrana presentes en la planta. Ésta está formada por elementos modulares prefabricados con operación programada y automática, es

fácil de montar y conectar in situ sin experimentar interrupciones de planta costosas.

#### Técnica anterior

10

15

20

25

30

40

45

50

Se sabe que las plantas industriales generan sustancias contaminantes que está sometidas a estrictas normas con respecto a su liberación al medio ambiente. A tal fin, las plantas industriales están provistas de dispositivos/plantas para su eliminación/tratamiento.

En la presente memoria descriptiva, se hace referencia a gases de combustión industriales procedentes de procedimientos industriales y a los contaminantes de los mismos, como se detalla a continuación.

Como se puede entender facilmente, las plantas para la retirada de contaminantes de los gases producidos por medio de procedimientos industriales son esenciales para salvaguardar el medio ambiente. No son modulares, son de gran tamaño con las consiguientes dificultades de montaje, transporte, conexión in situ y la necesidad de reparaciones y mantenimiento de rutina implican interrupciones costosas e inevitables de las plantas de producción.

El documento DE-A-4309460 divulga un sistema de purificación de gases residuales capaz de tratar NOx. También se llevan a cabo la adsorción de contaminantes orgánicos e inorgánicos (por ejemplo, SO<sub>2</sub>, HCl, HF, dioxinas, furanos, etc.) y la retención de material particulado. No obstante, este documento no menciona el tratamiento por separado de varios contaminantes absorbidos. Además, no se muestra en este documento el tratamiento de metales pesados.

El documento JP-A-11-81728 se refiere a la separación en módulos de torres de absorción usadas para la desulfuración de gases de combustión, pero no muestra ninguna unidad/sección para el tratamiento de metales pesados (en particular Hg) que se une por debajo de la unidad de tratamiento de SOx, que a su vez deberá conectarse por debajo con una unidad de tratamiento de NOx.

Lo mismo se puede decir del documento US-A-5305574, que se refiere a una torres de absorbedor para la desulfuración de gases de combustión.

Además, no existen plantas eficaces que además de retirar los contaminantes también estén equipadas o configuradas para capturar CO<sub>2</sub> y para su uso. Actualmente, el CO<sub>2</sub> no está sometido a tratamientos de transformación posterior, por el contrario se captura preferentemente y se bombea bajo tierra para su confinamiento permanente.

A mejor saber de los inventores, no existen plantas para la retirada completa de gases de combustión a partir de procedimientos industriales, incluyendo la captura de CO<sub>2</sub> y su transformación en materias primas secundarias aptas para comercialización. Además, las plantas actuales no son modulares, no son fáciles de montar y conectar in situ, no tienen un tamaño limitado y además requieren interrupciones de la planta para su mantenimiento y reparación.

#### Sumario de la invención

Ahora se ha desarrollado una planta para la retirada de contaminantes de los gases de combustión producidos por medio de procedimientos industriales que soluciona los inconvenientes anteriormente mencionados y es el objeto de la presente invención. Dicha planta para la retirada de contaminantes es fácil de combinar con cualesquiera plantas industriales que generen gases de combustión de procedimiento y generalmente se denominan "planta principal". Resulta especialmente ventajoso combinar la planta modular de la invención con plantas que operen con combustión de combustibles fósiles.

La planta de acuerdo con la presente invención, junto con los procedimientos que se llevan a cabo en la misma, se describe en las reivindicaciones adjuntas y en las figuras. Dicha planta es modular y comprende al menos un elemento vertical A que posteriormente también se denomina "torre de reacción".

Preferentemente, la planta de la invención comprende una pluralidad de torres, opcionalmente dispuestas en grupos o unidades con 3 torres cada una. Cada torre de reacción comprende una pluralidad de elementos modulares

dispuestos verticalmente y descritos con detalle a continuación.

Los elementos modulares también se denominan con el término "secciones" a continuación. Se pretende que las secciones principales lleven a cabo las siguientes funciones:

- retirada de material particulado (por ejemplo, por medio de precipitadores electrostáticos) con el tratamiento y la retirada de contaminantes químicos, tales como metales pesados, cloruros, fluoruros
- tratamiento y retirada de SOx
- tratamiento y retirada de NOx
- captura de CO<sub>2</sub>

5

15

30

45

- producción de hidrógeno
- 10 producción de metanol.

Se pueden combinar varias secciones de acuerdo con los requisitos de la planta y de los gases de combustión objeto de tratamiento.

Todos los tratamientos anteriores están basados en el conocimiento técnico propio del experto en la técnica que, en combinaciones con las consideraciones de la memoria descriptiva, permiten llevar a cabo de forma sencilla los procedimientos de acuerdo con la presente invención.

Mediante la memoria descriptiva detallada de la invención, los objetivos adicionales de la invención quedarán más claros.

#### Breve descripción de los dibujos

La **Figura 1** muestra el diagrama de bloques de la Figura 1 y esquemáticamente muestra bloques: 1.1-20 depuración de gases de combustión; 1,2- captura de CO<sub>2</sub>; 1.3- producción de hidrógeno; 1.4- producción de metanol.

La Figura 1A muestra el diagrama de bloques del "SISTEMA AST-CNR/ITM DE EMISIONES CERO".

La **Figura 2** muestra el bloque 1.1 de la Figura 1, que muestra esquemáticamente las primeras tres secciones de la torre de reacción del elemento vertical A. En particular, la Figura 2 muestra un vista frontal de la torre de reacción A formada por secciones 2.1. (tratamiento de material particulado y metales), 2.2 (desulfuración) y 2.3 (desnitrificación); y una vista en perspectiva de los dispositivos internos principales con los cuales están provistos 2.1, 2.2 y 2.3.

La **Figura 3** muestra el bloque 1.2 de la Figura 1, que se refiere a la cuarta sección de la torre de reacción. En particular, la Figura 3.1 muestra vistas frontales de la cuarta sección respectivamente con costado cerrado y parcialmente abierto; la Figura 3.2 muestra la vista frontal de la cuarta sección con costado cerrado y la correspondiente sección vertical.

La **Figura 4** muestra el bloque 1.3 de la Figura 1, que se refiere a la producción de hidrógeno. En particular, la Figura 4.1 muestra un electrolizador SESPI; la Figura 4.2 muestra un electrolizador de Siemens Westinghouse; la Figura 4.3 muestra un diagrama de la producción de hidrógeno con separación termoquímica de agua.

La Figura 5 muestra el bloque 1.4 de la Figura 1, que se refiere a la producción de metanol. En particular, la Figura 5.1 muestra una planta termoeléctrica de cuyo gas de combustión de capta el CO<sub>2</sub>, que se puede usar para la transformación en metanol; la Figura 5.2 muestra una planta termoeléctrica a partir de la cual, usando energía eléctrica, es posible obtener H<sub>2</sub> para su uso en la transformación de CO<sub>2</sub> en metanol; la Figura 5.3 muestra una reacción de membrana que, partiendo de los reactivos de las Figuras 5.1 y 5.2, lleva a cabo la transformación catalítica de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> en metanol; la Figura 5.4 muestra el diagrama de la producción de metanol con reactores de membrana.

La **Figura 6** muestra una torre de reacción A en una serie de posibles configuraciones. En particular, la Figura 6.1 es una torre con cuatro secciones con una entrada de gas de combustión en 601 y una salida de gas de combustión en 602; la Figura 6.2 muestra una torre formada por secciones 1<sup>ª</sup> y 4<sup>ª</sup>; la Figura 6.3 muestra una torre formada por secciones 1<sup>ª</sup> y 3<sup>ª</sup>; la Figura 6.4 muestra una torre formada por secciones 2<sup>ª</sup> y 3<sup>ª</sup>; la Figura 6.5 muestra una torre formada por secciones 3<sup>ª</sup> y 4<sup>ª</sup>.

La **Figura 7** muestra esquemáticamente el módulo de planta unitaria (mostrado en la Figura 6.1). En particular, la Figura 7.1 es la vista en planta, la Figura 7.2 es la vista frontal, la Figura 7.3 es la vista en perspectiva de dicho módulo unitario, que también puede actuar como planta piloto.

50 La **Figura 8** muestra esquemáticamente la estructura portante de las torres de reacción, montadas sobre una base de soporte, generalmente reforzada con hormigón 821 sobre la cual se monta la planta de distribución de gas de combustión, que se muestra esquemáticamente en la Figura 8.1. La estructura portante está formada por bastidores erguidos 820 (Figura 8.2), en este caso, configurados para albergar tres torres (no mostradas) y transporta superficies de soporte 830 para las diferentes secciones de torre (Figura 8.2) que se muestran en posición en la Figura 8.4.

5

10

25

30

55

La **Figura 9** muestra la primera sección de la torre de reacción A de la invención. En particular, la Figura 9.1 es una vista frontal con el costado cerrado en el que se indican, desde la parte inferior hacia arriba, la zona de tanque, la zona de tratamiento de mercurio, una primera zona de lavado, la zona de precipitador electrostático, una segunda zona de lavado. La Figura 9.2 muestra un detalle de los haces de tubos del precipitador electrostático.

La **Figura 10** muestra esquemáticamente ciertos detalles de la zona de precipitador electrostático de la Figura 9. En particular, la Figura 10.1 muestra la planta de electrodos del precipitador de electrostático; la Figura 10.2 muestra una vista frontal de la planta rociadora; la Figura 10.3 muestra una vista en perspectiva de la planta rociadora de la Figura 10.2; la Figura 10.4 muestra una vista en perspectiva desde arriba de la zona de precipitador electrostático con los haces de tubos en posición y el costado cerrado; la Figura 10.5 muestra una vista en perspectiva, pero en relación con la vista de la Figura 10.4, el costado está abierto y uno de los haces de tubos se ha extraído de forma parcial (por ejemplo, por cuestiones de reparación) para ilustrar la naturaleza modular y la facilidad de retirada de los elementos que componente la planta de la invención.

15 La Figura 11 muestra ciertos detalles de la zona de tratamiento de mercurio de la Figura 9. En particular, la Figura 11.1 muestra esquemáticamente una vista en perspectiva del equipo de tratamiento de mercurio; la Figura 11.2 es una vista en perspectiva de los tanques de la superficie de soporte del reactor; la Figura 11.3 es una vista en perspectiva de los cilindros cerámicos del reactor; la Figura 11.4 es una vista en perspectiva del reactor con su propio costado, concéntrico al del precipitador electrostático y separado del mismo por la zona de tanque.
20 El número de referencia 1151 indica la planta rociadora del reactor de mercurio.

La **Figura 12** muestra la segunda sección de la torre de reacción A de la invención. En particular, la Figura 12.1 es una vista frontal de la sección con el costado cerrado; la Figura 12.2 muestra una vista en perspectiva esquemática del equipo para el tratamiento de desulfuración en el que se indican, desde la parte inferior hacia arriba, un lote 1226 de catalizador inferior, la planta 1225 rociadora inferior, el lote 1224 de catalizador media, la planta 1222 de catalizador superior, la planta 1221 rociadora superior. La Figura 12.3 muestra el diagrama de la planta de desulfuración.

La **Figura 13** muestra la tercera sección de la torrea de reacción A de la invención. En particular, la Figura 13.1 es una vista frontal de la sección con el costado cerrado; la Figura 13.2 muestra una vista en perspectiva esquemática del equipo para el tratamiento de desnitrificación en el que se indican, desde la parte inferior hacia arriba: una pluralidad de lotes 1326 de catalizador inferior, la planta 1325 rociadora inferior, una pluralidad de lotes 1324 de catalizador medio, la planta 1323 rociadora media, el lote 1322 de catalizador superior, la planta 1321 rociadora superior.

La **Figura 14** muestra la quinta sección de la torre de reacción A de la invención en la que se separa CO<sub>2</sub> por medio de tratamiento de amina. La Figura 14.1 muestra una vista frontal con el costado cerrado del reactor de absorbedor para la captura de CO<sub>2</sub>, el número de referencia 141 muestra la zona de entrada de gas de combustión, el número de referencia 142 muestra la zona de salida de CO<sub>2</sub> y el número de referencia 143 muestra la zona de salida de gas de combustión (tras la retirada de CO<sub>2</sub>, el gas de combustión contiene nitrógeno y vapor normalmente a una temperatura de aproximadamente 20 °C). La Figura 14.2 muestra una vista en perspectiva esquemática del equipo de la cuarta sección (tanque de almacenamiento 144 del producto que ha reaccionado para su transferencia a separación; intercambiador de calor 145 para llevar a cabo la separación del producto que ha reaccionado; la planta 146 rociadora inferior para la distribución de producto reactivo; la separación de CO<sub>2</sub> 147 a partir del producto líquido que ha reaccionado; la planta 148 rociadora superior para la distribución de producto reactivo).

45 La Figura 15 muestra el diagrama del equipo de membrana para la separación del CO<sub>2</sub> a partir del gas de combustión liberado por medio de la tercera sección de la torre de reacción. Cuando se usan módulos de membrana para la separación, la trayectoria del gas es la que se muestra en el diagrama de la Figura 15, en la que el gas representa el suministro (N<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub>) y la parte final del tratamiento viene representada por los efluentes CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>. Las membranas están dispuestas en serie y se ubican dentro de la sección, mostrada en la Figura 3.2, superpuestas una con otra.

La **Figura 16** muestra esquemáticamente la producción de hidrógeno. En particular, la Figura 16.1 muestra el diagrama de acuerdo con la planta de la invención (precipitador electrostático 161 de la planta termo eléctrica; horno 162 para la combustión de partículas de carbón inquemadas; la sección de planta 163 de la Figura 15 para el suministro de CO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> para el horno; la planta 164 de ciclo de azufre-yodo modificado para el uso de calor proporcionado por la planta termo-eléctrica de polvo de carbón). El diagrama de la planta de la Figura 16.2, conocido como JEA, muestra la separación termo-química de agua de la planta piloto para las plantas nucleares con ciclo de azufre-yodo. La **Figura 17** muestra la producción de metanol con reactores de membrana. En particular, la Figura 17 es una vista frontal de un reactor cerrado con membranas 82 (diámetro de reactor, normalmente 430 mm y presión de 50 bar) (zona 171 de mezcla de H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>; membrana 172 y zona de

4

catalizador; zona 173 de recogida de metanol para proporcionar el almacenamiento; la zona 174 de recogida de producto que no ha reaccionado y el suministro a recirculación). La Figura 17.2 muestra una vista en perspectiva esquemática de una pluralidad de placas espaciadoras 175 necesarias para montar las membranas (a través de los orificios 176 son visibles). La Figura 17.3 es una vista en perspectiva esquemática de un haz de membranas 177 cilíndricas conectadas. La Figura 17.4 muestra un diagrama del reactor de la Figura 17.1

La **Figura 18** muestra esquemáticamente una vista en planta (Figura 18.1) y en perspectiva (Figura 18.2) de un módulo de torre 12 para una planta termo-eléctrica de polvo de carbón supercrítica con una potencia de 300-:-500 MWel. La configuración de la Figura 18.1 muestra un módulo con torres de reacción 12 conectadas unas a otras por medio del sistema 181 de distribución de gas de combustión; la configuración tiene un tamaño de 24,00 x 14,00 m y tiene 18 pisos para una superficie total de 1700 m<sup>2</sup>. La Figura 18.2 muestra una vista axonométrica, el volumen, falso flete, de la planta es de aproximadamente 12000 m<sup>3</sup> y es capaz de tratar al gas de combustión producido por una planta termo-eléctrica de alta potencia. El número de referencia 181 indica el sistema de distribución de gas de combustión que, capturado por medio del conducto de gas de la planta termo-eléctrica por

un ventilador, se distribuye para el tratamiento hasta las torres, a través de compuertas accionadas por un motor
 controladas por el control general de la planta. Normalmente, el volumen de humos secos tratados por el módulo está comprendido respectivamente entre 1,1 y 1,3 millones de m<sup>3</sup>/h.

La **Figura 19** muestra un módulo de torre 60 para una planta termo-eléctrica de polvo de carbón supercrítica con una potencia de 1320 MWel. En particular, la Figura 19.1 es una vista en planta de tamaño 120,00 x 14,00 m igual a 1680 m<sup>2</sup>. La Figura 19.2 muestra una vista en perspectiva. La planta se desarrolla sobre nueve pisos para un volumen de 62000 m<sup>3</sup>. La Figura 19.3 muestra una vista en perspectiva. La planta puede tener un tamaño para tratar 4.800.000 m<sup>3</sup>/h de humo seco (scfm-seco).

#### Descripción detallada de las figuras

5

10

20

25

30

40

50

La **Figura 1A** muestra el diagrama de bloques del "SISTEMA AST-CNR/ITM DE CERO EMISIONES" construido para su conexión a una planta termo-eléctrica de polvo de carbón (planta principal), pero que se puede adaptar de forma sencilla por parte del experto en la técnica de acuerdo con las siguientes instrucciones a otras plantas industriales que operan por medio del uso de combustibles fósiles.

El diagrama de la **Figura 1** consiste en bloques 1.1, 1.2, 1.3 y 1.4 que muestran la etapas fundamentales de tratamiento y los elementos básicos de la panta que, partiendo del gas de combustión procedente de la planta principal, conducen a la producción de metanol usando únicamente lo que se produce en la planta, en términos y en la forma de residuo de producción que, de lo contrario, se eliminaría, con un aumento considerable en los términos de gestión de la planta principal, especialmente porque la mayoría de las veces se trata de una eliminación de residuos especiales y altamente contaminantes.

La **Figura 2** muestra el bloque 1.1 de la Figura 1, que muestra esquemáticamente las primeras tres secciones de la torre de reacción del elemento vertical A que transportan el gas de combustión procedente de la caldera del precipitador electrostático de la planta termo-eléctrica, ubicada aguas arriba de la planta modular de la invención. Dicho gas es transportado hasta un conducto que cruza axialmente varias secciones de la torre objeto de tratamiento en la siguiente secuencia:

- sección 2.1: aquí, se lleva a cabo la etapa de lavado para retirar metales pesados, partículas finas (< 100 micrómetros), halogenuros en general, cloruros y fluoruros en particular, metales pesados, opcionalmente mercurio;
- sección 2.2: los tratamientos de desulfuración se llevan a cabo aquí, en particular la desulfuración con el uso de aminas (por ejemplo, dipropilamina);
- sección 2.3: aquí se llevan a cabo los tratamientos de desnitrificaciaón, en particular la desnitrificación con el uso de dipropilamina, amoníaco y ácido sulfúrico.
- 45 La **Figura 3** muestra el bloque 1.2 de la Figura 1, que se refiere a la cuarta sección de la torre de reacción, en la que tiene lugar la separación entre CO<sub>2</sub> y el nitrógeno presente en el gas de combustión ya lavado procedente de la sección previa. Normalmente, la separación tiene lugar con diferentes procedimientos, que implican configuraciones diferentes de las secciones:
  - la sección de la Figura 3.1 lleva a cabo la separación de CO<sub>2</sub> a partir de las aminas tratadas por medio de separación;
  - la sección de la Figura 3.2 lleva a cabo la separación de CO<sub>2</sub> a partir de las aminas usando la tecnología de membrana;

Al final de procedimiento de separación, las aminas son devueltas a la circulación y se suministra CO<sub>2</sub> a los tratamientos posteriores.

55 La **Figura 4** muestra un bloque 1.3 de la Figura 1, en el que se muestran el medio usado para el sistema AST-CNR/ITM para llevar a cabo la producción de hidrógeno, necesario para la síntesis de metanol partiendo de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>. Con referencia a la planta termo-eléctrica con una potencia de 1320 MW, se requiere un planta con electrolizador de tamaño apropiado (se requiere una cantidad de hidrógeno igual a 161 toneladas/h para la transformación completa de CO<sub>2</sub> producido por medio de la combustión de carbón -600.000 Nm<sup>3</sup>/h). Los electrolizadores que se pueden usar pueden ser del tipo siguiente:

- electrolizadores a temperatura ambiente, que requieren la cantidad elevada de energía eléctrica por Nm<sup>3</sup> de hidrógeno producido. La Figura 4.1 muestra un electrolizador SESPI que puede operar con los siguientes datos de operación (los datos siguientes se refieren para el caso general, se pueden proporcionar datos más específicos y detallados en relación con las condiciones de operación particulares de las plantas y ubicaciones, o para instalaciones integradas con otras plantas del cliente). Se requiere lo siguiente para la producción de 1 Nm<sup>3</sup> de hidrógeno puro:
- 10 energía eléctrica de 5,8 kWh

15

- agua de procedimiento 0,85 dm<sup>3</sup>
- potasa cáustica (base de 100 %) 0,1 g
- agua de refrigeración 0,35 m<sup>3</sup> (fuente SESPI)
- electrolizadores de alta temperatura (normalmente alrededor de 1000 °C) y con electrolito sólido (normalmente una mezcla de ZrO<sub>2</sub> e Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) que requiere una cantidad menor de energía eléctrica por Nm<sup>3</sup> de hidrógeno producido (aproximadamente 2,17 kWh con reducción de energía eléctrica en aproximadamente un 37 %) (la Figura 4.2 muestra un electrolizador de Siemens Westinghouse);
  - electrolizadores de alta temperatura refrigerados por gas del tipo HTGR (Reactor de Gas de Alta Temperatura) (diagrama de la Figura 4.3) usados para la separación termoquímica de agua por parte de la Agencia Japonesa
- 20 de Energía Atómica (JAEÁ) para producir hidrógeno por medio del procedimiento denominado S-I Azufre-Yodo. Este es el procedimiento más ventajoso en términos de energía, debido únicamente a que la energía térmica generada durante los procedimientos de producción de energía eléctrica de la planta principal se usa para producir hidrógeno.
- Deberá apreciarse que la producción de hidrógeno en una planta termo-química tiene lugar usando también el ácido sulfúrico producido por medio de la desulfuración del gas y cuya contribución en términos de hidrógeno producido, es de aproximadamente un 0,55 % del requisito total para cada punto porcentual de azufre presente en el carbón o el combustible fósil. Esta etapa se lleva a cabo en una sección de planta adicional con polvo de hierro, como se describe a continuación.
- La **Figura 5** muestra un bloque 1.4 de la Figura 1, en el que se muestran el medio usado para el sistema AST-30 CNR/ITM para llevar a cabo la producción de metanol. En particular, la Figura 5.4 muestra esquemáticamente el diagrama de producción de metanol que usa los reactores de membrana para llevar a cabo la catálisis entre H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> para producir metanol.
- La Figura 6 muestra varios tipos de configuraciones, de acuerdo con el tipo de planta principal a la cual se conecta la planta modular de la invención. Nótese que se puede separar cada sección de las otras a las cuales se conecta y se construyen para que se puedan inspeccionar y/o reparar por separado. En particular, la Figura 6.1 muestra esquemáticamente una primera realización de la torre de reacción A dividida en cuatro secciones, tres para la retirada de los contaminantes; la primera en la parte inferior, para material particulado y metales, la segunda para SOx (desulfuración o deSOx) y la tercera para NOx (desnitrificación o deNOx) y finalmente, la cuarta, en la parte superior, para la captura de CO<sub>2</sub>. Todas las secciones, y por ende toda la torre, son prefabricadas, se pueden fabricar en taller, conectar y montar con todas las utilidades, conectar eléctricamente y someter a ensayo en el taller, antes del transporte al sitio para su construcción.

La torre está provista de un conducto principal central que la cruza en sentido axial, en la que el gas fluye y penetra desde la parte inferior en 601, cruzando cada una de las secciones en las que se tiene que tratar, y sale de la parte superior en 602 tras el lavado y la separación de CO<sub>2</sub>. Cada sección está provista de conductos de entrada y salida (no mostrados) para la entrada de reactivos y la salida de efluentes objeto de tratamiento en plantas

45 (no mostrados) para la entrada de reactivos y la salida de efluentes objeto de tratamiento en plantas complementarias (no mostradas) con la salida de los productos finales (como se muestra en la Figura 2). Cada sección se conecta a la anterior y la siguiente gracias a medios de apertura y conexión sellados.

Cada una de las Figuras 6.2, 6.3, 6.4 y 6.5 muestran realizaciones adicionales de la torre A basadas en las diferentes formas de combinar las diferentes secciones de eliminación de contaminantes (desde la primera a la cuarta), mostrando de este modo diferentes torres de reacción apropiadas para los diferentes requisitos de las plantas de producción. En particular, la Figura 6.2 indica la torre formada por las secciones 1<sup>ª</sup> y 4<sup>ª</sup> (retirada de metal y separación de CO<sub>2</sub>); la Figura 6.3 indica la torre formada por las secciones 1<sup>ª</sup>, 2<sup>ª</sup>, y 3<sup>ª</sup> (retirada de metales, deSOx y deNOx); la Figura 6.4 indica la torre formada por las secciones 2<sup>ª</sup> y 3<sup>ª</sup> (deSOx y deNOx); la Figura 6.5 indica la torre formada por las secciones 3<sup>ª</sup> y 4<sup>ª</sup> (deNOx y separación de CO<sub>2</sub>).

55 Dicha capacidad de intercambio de la configuración de las torres de reacción que usan la planta de la invención como reconversión para cualquier planta principal permite también una reducción de los costes de inversión. Es decir, la planta de la invención se puede adaptar a cualquier otra planta ya existente, ya que se puede integrar perfectamente con las estructuras pre-existentes en plantas que requieren modernización/mejora/modificación para ajustarse a normas anti-contaminación cada vez más exigentes.

La **Figura 7** muestra esquemáticamente el módulo de planta unitario en una vista en planta (Figura 7.1), vista frontal (Figura 7.2) y en perspectiva (Figura 7.3). El módulo unitario también puede tener la función de una planta piloto a escala 1:1 para los ensayos a llevar a cabo en las plantas que se reivindican.

- La **Figura 8** muestra el diagrama de montaje de las torres de la invención. Igual que en torres anteriores, la estructura portante también es pre-fabricada en taller y se puede conectar in situ. La Figura 8.1 muestra el diagrama de planta de distribución de gas de combustión, insertado en la base de la estructura portante. La Figura 8.2 muestra la construcción de la estructura portante del módulo de tres torres, fabricada con vigas 820 de doble T sobre la base del soporte 821; la Figura 8.3 muestra el montaje de los suelos prefabricados 830 y la Figura 8.4 muestra el montaje en este caso de las tres torres de reacción A.
- El gas de combustión extraído en la salida del precipitador electrostático principal, por ejemplo de una planta termoeléctrica (no mostrada) o en la salida de dispositivos de mangas para la retirada de partículas (no mostrados), es transportado por un conducto (no mostrado) hasta la zona donde se distribuye en las torres de reacción. Existe una zona de distribución cada tres torres. En esta parte de la planta (Figura 8.1), y antes de la introducción en las torres de reacción, normalmente el gas de combustión tiene una temperatura de aproximadamente 170 °C. En primer
- 15 lugar, se hace pasar a través de un intercambiador de calor (no mostrado) en el que se libera una parte de su calor y, a la temperatura de aproximadamente 30 °C, se introduce en un precipitador electrostático en el que se depositan las partículas, posteriormente son recogidas y se envían a selección en tanques especiales de selección y tratamiento. En esta etapa, el gas de combustión, a través de una tubería de distribución de tres vías, se dirigen y se introduce en las torres de reacción, por medio de la apertura de las compuertas accionadas por un motor,
- 20 controladas por el soporte lógico que abre dichas compuertas de acuerdo con la cantidad de gas entrante. Para caudales de gas por debajo de la suma que puede procesarse en las 3 torres, el sistema cierra las compuertas 1 y 2. En cada conducto de gas de combustión (generalmente hay dos como torres que normalmente están dispuestas en dos filas enfrentadas, como en las Figuras 18 y 19) a la altura de la ramificación que envía el gas hasta los grupos de 3 torres de reacción y al comienzo del conducto de servicio de las 3 torres, existe otra compuerta accionada por
- 25 un motor para la puesta en marcha o la exclusión del grupo de las tres torres. La apertura o cierre de las torres de distribución de gas está controlada por medio del soporte lógico, que abre automáticamente las compuertas de entrada de los grupos de 3 torres basadas en la cantidad de gas producido en la planta y detectado por los diferentes sensores ubicados en el conducto. Esto se ilustra mejor en las Figuras 18 y 19 (planta con 12 y 60 torres, respectivamente, organizada por tres en dos filas enfrentadas).
- 30 La **Figura 9** muestra en la Figura 9.1 la parte frontal de la primera sección de la torre de reacción. Dicha sección tiene una forma sustancialmente cilíndrica, preferentemente con un diámetro de 2400 mm y una altura de 8500 mm y tiene un tamaño para soportar una presión de 5 bares. Comprende un dispositivo para el tratamiento de mercurio y metales pesados y un dispositivo para la retirara electrostática de partículas finas (ESP). Algunos detalles de los haces de tubos del precipitador electrostático se muestran respectivamente en la Figura 9.2 y 9.3, como se muestra:
- 35 el costado 920; el primer haz de tubos 931; el segundo haz de tubos 932; el soporte 933 de la primera planta de electrodo; el soporte 934 de la segunda planta de electrodo; la primera planta de electrodo 935; la segunda planta de electrodo 936; los electrodos 937 y los tubos 938 de recogida de partículas.

La Figura 10 muestra detalles de construcciones adicionales de la sección1 de la torre de reacción.

La Figura 10.1 muestra la planta de electrodo AST con el sistema para el cierre de los electrodos hasta el haz de tubos y con el sistema de alimentación eléctrica.

Cuando se retiran uno o ambos elementos componentes del haz de tubos, se retiran junto con ellos los respectivos sistemas de electrodos, que se fijan al haz de tubos para evitar que los mismos electrodos se muevan y choquen contra las paredes alveolares, provocando daños a la planta.

Medida de seguridad: el movimiento o la liberación de un electrodo provoca automáticamente la interrupción del flujo de corriente a los electrodos para evitar posibles cambios en la planta. Los mismo sucede antes de la apertura del sistema de lavado del haz de tubos.

Las Figuras 10.2 y 10.3 muestran respectivamente una vista en planta y una vista en perspectiva de las plantas rociadoras de la sección. En este caso, el lavado se lleva a cabo por medio de 38 rociadores.

- Se recoge el agua de lavado en el tanque de almacenamiento formado en la parte inferior de la sección y cuya pared vertical consiste en el costado y el conducto de entrada de gas de combustión, mientras que la parte inferior consiste en la parte inferior de la sección. Está abierto en la parte superior y el agua de lavado se acumula en el interior por medio de caída. Un paraguas evita que el agua de lavado caiga dentro del conducto de gas y garantiza además un movimiento turbulento del gas para garantizar un mejor contacto entre el gas de combustión y el agua de lavado. Las boyas y los sensores de movimiento evitan que el agua de lavado experimente desbordamiento en el interior del
- 55 conducto de gas de combustión, activando la recirculación (no mostrada en la Figura) o las bombas de arranque para las plantas complementarias (no indicado en la Figura) con el fin de tratar el efluente. Normalmente, la capacidad del tanque es de 2,50 m<sup>3</sup>.

La construcción y las características de uso de las secciones de las torres de reacción AST se muestran en las Figuras 10.4 y 10.5 y son indicativas de la naturaleza modular del sistema.

Este dispositivo permite operaciones para reparar y mantener las secciones sin necesidad de desmontar toda la torre de reacción. De hecho, se pueden abrir las secciones para llevar a cabo las operaciones facilitadas de montaje, inspección, reparación y mantenimiento, como se muestra en la figura.

5

Para llevar a cabo las operaciones en la primera sección, es posible abrir la pared externa 920 (costado) de la sección para sacar todo el haz de tubos o únicamente una parte del mismo, dividiéndolo en dos elementos (931 y 932), especularmente simétricos. Una vez que se ha retirado un elemento 931 es posible acceder a toda la torre de reacción para proceder con las reparaciones necesarias.

10 La Figura 10.4 muestra el WESP AST en una vista en perspectiva desde arriba, con el haz de tubos alveolar ya equipado con la planta de electrodo.

La **Figura 11** muestra, de nuevo para la misma sección 1ª, el reactor para la retirada de mercurio. De manera esquemática, la figura muestra un reactor de AST, por un lado en axonometría transparente de toda la sección primera (Figura 11.1) y por otro, únicamente de la parte que se refiere al reactor de retirada de mercurio (Figura

15 11.2), colocado dentro de la primera sección y usado también para la retirada de otros metales presentes en el gas de combustión. El gas de combustión que penetra en la torre de reacción AST, que pasa al interior del reactor, experimenta el procedimiento de retirada de Boliden Nozink para la retirada de mercurio del gas.

Se hace circular una solución de cloruro mercúrico que contiene HgCl<sub>2</sub> en una torre que consiste en una pluralidad de anillos cerámicos concéntricos (Figura 11.4) sumergidos en cloruro mercúrico. Los gases de combustión del procedimiento que contienen mercurio pasan a través del conducto de entrada de gas y cruzan longitudinalmente la torre de anillo cerámico (Figura 11.4) y en este caso, el mercurio presente en los gases reacciona con cloruro mercúrico para producir cloruro mercurioso. El cloruro mercurioso es insoluble y precipita en el recipiente de la solución dispuesto en la parte inferior del reactor. El flujo de gas de combustión circula en el interior de la torre de anillo cerámico, cruza la misma y abandona el reactor a través de los orificios laterales que transportan el flujo de 25 gas hasta el resto de la sección.

La solución clarificada presente en el tanque se desborda en el interior del tanque siguiente lado a lado, de manera que la concentración de cloruro mercurioso es menor, se añade más cloruro mercurioso y se bombea dicha solución hasta la torre cerámica de reactivos para comenzar el ciclo.

Los sólidos que se recogen sobre la parte inferior del tanque/decantador primario fluyen hasta el segundo decantador. En el decantador, se puede añadir polvo de cinc para favorecer la precipitación del mercurio a partir de la solución. Los sólidos del decantador secundario se descargan en depósitos (no mostrados) a partir de los cuales se envían bien para la venta o bien para otro procedimiento de fabricación. Todas las operaciones están programadas y automatizadas. Los líquidos se manipulan por medio de bombas y los sólidos son descargados por medio de tolvas con descarga y apertura accionadas por un motor.

35 La Figura 12 muestra esquemáticamente la vista frontal (Figura 12.1) de la segunda sección de la torre de reacción AST-CNR/ITM para el tratamiento de SOx. El SO<sub>2</sub> presente en el gas de combustión se adsorbe sobre un adsorbente que posteriormente se regenera, liberando SO<sub>2</sub> líquido, o ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) o finalmente, azufre puro.

La vista en perspectiva esquemática de la Figura 12.2 muestra los elementos absorbentes 1222, 1224 y 1226 que constituyen la segunda sección de la torre de reacción AST-CNR/ITM para la retirada de SOx. Los soportes sólidos están presentes en la misma, los cuales se rocían con agua que contiene amina, normalmente dipropilamina (DPA), con dispositivos de rociado 1221, 1223 y 1225, colocados en la parte superior de las bandejas.

El gas de combustión que procede de la primera sección, tras experimentar un procedimiento adiabático y la saturación en H<sub>2</sub>O de la corriente gaseosa, se somete a precipitación de partículas con electrofiltros húmedos (haces de tubos). Este tratamiento (no presente en las plantas tradicionales) se usa en el sistema de AST-CNR/ITM para garantizar que los procedimientos de conversión para la producción de SO<sub>2</sub> no se ven afectados negativamente por la presencia de polvos que podrían impedir la actividad del catalizador. Las plantas auxiliares de esta sección comprenden un reactor y un filtro/prensa para llevar a cabo la etapa de neutralización con caliza procedente del sangrado extraído de la circulación. La Figura 12.3 muestra el diagrama de operación de los elementos de la Figura 50

La **Figura 13** muestra esquemáticamente la tercera sección de la torre de reacción AST-CNR/ITM diseñada para la desnitrificación. La Figura 13.1 es la vista frontal esquemática de la tercera sección para la desnitrificación del gas de combustión en las torres de reacción AST-CNR/ITM. Se muestran tanques 1322, 1324 y 1326 anulares cilíndricos de los catalizadores, dispositivos rociadores 1321, 1323 y 1325 y el tanque de almacenamiento del efluente, también

55 mostrado en la parte inferior de la sección. Se alimenta el gas de combustión en la sección a través del conducto central 1310, y se hace pasar a través de los tanques, se coloca en contacto con los líquidos pulverizados por los rociadores.

El procedimiento AST exhibe características innovadoras en cuanto a la desnitrificación de gas, en comparación con los procedimientos tradicionales (SCR), ya que está basado en la reacción total.

3) 
$$NO + NO_2 + 2NH_3 + H_2O + = 2NH_4NO_3$$

resultado de las dos reacciones parciales

(

5

(1)  $NO + NO_2 + 2NH_3 + H_2O = 2NH_4NO_2$ 

(2)  $2NH_4NO_2 + O_2 = 2NH_4NO_3$ 

a partir de las cuales se comprende que con el fin de llevar a cabo la estequiometría de la reacción (3) es necesario disponer de una proporción molar de NO/NO<sub>2</sub> igual a 1, que está muy lejos de las condiciones del gas entrante (generalmente una proporción molar 10-:-20). Se usa un dispositivo para obtener la proporción equimolar; se envía una parte de la solución que circula en la sección de NOx, en las plantas auxiliares y complementarias a la torre de

- 10 una parte de la solución que circula en la sección de NOx, en las plantas auxiliares y complementarias a la torre de reacción, hasta un reactor (RA1) (no mostrado) en el que se disuelve nitrato de aluminio con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y, en condiciones de temperatura y presión apropiadas, se convierte en NO<sub>2</sub>. El gas de óxido de nitrógeno, en aproximadamente un 50 %, se recombina en el interior de la corriente de gas de combustión que sale de la sección de SOx para ajustar la proporción de NO/NO<sub>2</sub> hasta valores próximos a la unidad, y el NO<sub>2</sub> de equilibrio se envía
- 15 hasta la unidad HNE complementaria (no mostrada) en la cual tiene lugar la conversión en HNO<sub>3</sub>, junto con la adsorción posterior para la producción de disoluciones de ácido nítrico comercial (un 65 %). En breve, se establece una circulación de NO<sub>2</sub> entre la torre de NOx y el reactor complementario de RA1, que es el núcleo del procedimiento.

El reactivo que circula en el interior de las plantas rociadoras de la sección es una solución de NH<sub>3</sub>.

La parte que no ha reaccionado (aproximadamente un 10 %) de SOx se retira en la primera parte de la sección.

La novedad y las ventajas del sistema se muestran por medio de su operación a baja temperatura, aproximadamente 25 °C en comparación con 300 °C-:-450 °C de los procedimientos de SCR tradicionales que, entre otras cosas, están sometidos a un fenómeno de "deslizamiento de amoníaco", es decir, a la descarga de amoníaco en el interior de los gases de combustión, cuando existe un exceso de reactivo en comparación con el NO<sub>2</sub> presente

en el gas y que, junto con el exceso de SO<sub>2</sub> en los gases de combustión, provoca dificultades de respiración que acontecen en las proximidades de las plantas de este tipo. Además, de esta forma existe la ventaja adicional de reducir las emisiones de SO<sub>2</sub> hasta un valor de 5 mg/Nm<sup>3</sup>, en comparación con las plantas tradicionales que apenas alcanzan 300 mg/Nm<sup>3</sup>.

La Figura 13.2 muestra una vista axonométrica esquemática de la tercera sección.

30 La **Figura 14** es una vista frontal esquemática de la cuarta sección de la torre de reacción AST-CNR/ITM diseñada para la captura de CO<sub>2</sub>.

Esta sección está diseñada para absorber y capturar CO<sub>2</sub> por medio de los compuestos de amina retenidos en la solución con agua y pulverizados por las plantas rociadoras 146 y 148 sobre el gas de combustión que procede de la sección anterior y alimentado en la cuarta sección a través del conducto 141 de entrada central.

- 35 Las aminas en contacto con el gas de combustión capturan CO<sub>2</sub> y modifican los valores de concentración de la solución que se transporta y se recoge en el tanque inferior 144. El tanque 144 se forma en la parte inferior de la sección y sus paredes verticales consisten en un costado 140 y el conducto 141 de entrada de gas de combustión, mientras que la parte inferior consiste en la parte inferior de la sección. Es abierto en la parte superior y la solución de amina se acumula en el interior por medio de caída. Un paraguas evita que la solución de amina caiga en el
- 40 interior del conducto de gas y además garantiza un movimiento turbulento del gas con el fin de garantizar un contacto mejor entre el gas de combustión y la solución. Las boyas y los sensores de presión evitan que la solución se desborde en el interior del conducto de gas de combustión, accionando las bombas (no mostradas en la Figura) que introducen la solución rica en CO<sub>2</sub> en el interior de la torre de separación. Normalmente, la capacidad del tanque es de aproximadamente 1750 m<sup>3</sup>.
- 45 En la torre de separación, se calienta el líquido de amina por medio del intercambiador 145 de calor de bobina con el vapor suministrado por el equipo complementario (no mostrado) liberando el CO<sub>2</sub>, previamente absorbido, que es retirado por medio del conducto 142, y regenerando la solución de adsorción que se transfiere por medio de las bombas hasta el tanque de planta complementario (no mostrado) para la alimentación de las plantas. Se recoge el CO<sub>2</sub> en tanques especiales para uso posterior.
- 50 La Figura 15 es el diagrama simplificado de una unidad de separación de CO con equipo de membrana.

Esta solución de membrana es una alternativa a la separación descrita previamente en la Figura 14 de la sección cuarta de las torres de reacción AST (que tiene lugar con las aminas) y es una novedad y peculiaridad del sistema AST-CNR/ITM.

Se tiene en consideración una corriente gaseosa (gas de combustión) con un flujo de 4600000 Nm<sup>3</sup>/h, y está básicamente formada por nitrógeno, vapor de agua, y dióxido de carbono, ya que los tratamientos previamente descritos han retirado los contaminantes en las siguientes concentraciones:

CO<sub>2</sub>: un 14% 5 N<sub>2</sub>: un 86 %

35

40

45

Partiendo de la tasa gaseosa anterior, el objetivo es obtener una corriente gaseosa rica en CO<sub>2</sub> por medio del uso de membranas.

A continuación se tienen en cuenta determinados tipos de membranas poliméricas y cerámicas y se usó un código de computación para predecir el nivel de separación de dióxido de carbono basado en los parámetros de diseño
 importantes tales como el corte de etapa, la proporción de presión y la superficie de membrana requerida.

Si se usan módulos de membrana para la separación, la trayectoria del gas de combustión es la de la Figura 15, en la que el gas representa el suministro ( $N_2 + CO_2$ ) y la parte final del tratamiento viene representada por los efluentes del tercer módulo de membrana (3 conductos de gas al interior de los módulos de membrana):  $CO_2$  y  $N_2$ .

- Se envía CO<sub>2</sub> a la zona de almacenamiento antes de su uso, una vez que ha experimentado un procedimiento de compresión que aumenta la presión de CO<sub>2</sub> hasta 50 bar. El procedimiento, descrito a continuación, es un procedimiento innovador y, hasta donde conocen los inventores, no existen otras plantes que usen la membrana usada de este modo para separar CO<sub>2</sub> del gas de combustión.
- La **Figura 16** muestra el diagrama de la planta de AST para la producción de hidrógeno a través de la separación termoquímica de agua. Se estudió en primer lugar el procedimiento de producción de hidrógeno por medio de los reactores HTR (Reactor de Alta Temperatura) por medio de DOE (Departamento de Energía), encargado en los setenta a General Atomics, Sandia National Laboratories, y a la Universidad de Kentucky que identificaron 115 procedimientos posibles.

Únicamente 2 de ellos fueron considerados de interés: UT3 (por parte de la Universidad de Tokyo-3), basado en el ciclo de Ca-Br-Fe, y I-S.

25 Con este tipo de reactor (HTR) es posible producir hidrógeno de forma termoquímica, también. De hecho, uno de los procedimientos de descomposición de agua consiste en administrar calor a una temperatura elevada, dentro del intervalo de 3000 °C (pirolisis). No obstante, esto implica serias dificultades tecnológicas, especialmente en lo que se refiere a la sección de los materiales más apropiados para la operación a esas temperaturas.

La alternativa fue usar un ciclo termo-químico apropiado para obtener la separación de agua, convirtiendo de este 30 modo el calor suministrado en energía química (con una función de rendimiento concreta del ciclo seleccionado y de la maquinaria que lo lleva a cabo).

Los estudios implicaron los centros principales de investigación atómica y entre estos, el que recibió resultados excelentes fue JAEA (Agencia Japonesa de Energía Atómica) que presentó su planta piloto para un HTR que usaba el ciclo I-S y cuyo diagrama se muestra en la Figura 16.2. La presentación tuvo lugar con la publicación de un artículo en "Journal of NUCLEAR SCIENCE and TECHNOLOGY, Vol. 44, Nº. 3, p. 477-482 (Marzo 2007)".

Los mejores rendimientos (hasta un 52 %) y la naturaleza de las reacciones químicas implicadas (todas en estado fluido, a diferencia de UT3) condujeron a la selección del último.

En dicho procedimiento, el único reactivo usado es agua, que se separa en 3 etapas por medio de calor, proporcionando oxígeno e hidrógeno; todos los otros reactivos se reciclan por completo (sin generar de este modo efluentes perjudiciales para el medio ambiente). El diagrama de reacción del ciclo es el siguiente:

 $\begin{array}{l} H_2 SO_4 \rightarrow SO_2 + H_2 O + 1/2 \ O_2 \ (850 \ ^{\circ}\text{C}) \\ I_2 + O_2 + 2H_2 O \rightarrow 2HI + H_2 SO_4 \ (120 \ ^{\circ}\text{C}) \\ 2HI \rightarrow I_2 + H_2 \ (450 \ ^{\circ}\text{C}) \\ H_2 O \rightarrow H_2 + 1/2 \ O_2 \end{array}$ 

y se divide en tres etapas principales:

- separación termoquímica de ácido sulfúrico (a una temperatura de aproximadamente 800 °C) en anhídrido sulfuroso, agua y oxígeno (sub-producto del procedimiento);
- reacción (exotérmica) de yodo con anhídrido sulfuroso, producido por medio de ácido sulfúrico, y con agua (usada en el procedimiento) con formación de nuevo ácido sulfúrico (puesto de nuevo en circulación) o ácido yodhídrico (a la temperatura de aproximadamente 120 °C); dicha reacción se denomina reacción de Bunsen;
  - separación termoquímica del ácido yodhídrico (a la temperatura de aproximadamente 450 °C) con formación de yodo (puesto de nuevo en circulación) e hidrógeno;

El sub-producto del procedimiento (además de oxígeno) es el calor a la temperatura de aproximadamente 100 °C, a su vez que se puede usar para otras aplicaciones (por ejemplo, el calentamiento remoto).

Esto permitió el diseño de AST de manera que intervenga en la eficacia de la planta termo-eléctrica a la cual se encuentra asociada la planta modular, ya que una parte de la plantas se recupera para su uso en la producción de hidrógeno por medio de termólisis química de agua de acuerdo con el diagrama de las Figuras 4.3 y 16.1.

De este modo, es posible recuperar, en el precipitador 161 electrostático general, la parte de carbón inquemado de la planta, que se puede estimar en aproximadamente un 6% -:- 10 % del carbón alimentado en el caldera, y presente en las cenizas volátiles de la planta, sometiéndose el carbón recuperado a combustión en una atmósfera rica en O<sub>2</sub>, también presente en la planta para la producción de hidrógeno por medio de electrólisis (162).

- 10 Esta última operación permite obtener cenizas libres de carbono inquemado que generalmente se envían a comercialización en forma de cemento de puzolana, pero de esta forma se pueden mezclar de manera ventajosa con cemento clínquer (cualquier presencia de carbón inquemado en el cemento no tratado de esta forma provocaría zonas de discontinuidad de resistencia en las coladas de hormigón de cemento o en los morteros. Esto hace que las cenizas volátiles no sean aptas para sellado y de este modo se deben enviar a vertederos especiales; (Official
- 15 Gazette n1. 108 de 10/05/02), las cenizas de carbón se identifican por medio del código CER 10 01 02 y se clasifican como residuos especiales no peligrosos). De esta forma, se recuperan grandes cantidades de materiales y todas las cenizas producidas por la planta. Considerando que una planta termo-eléctrica de 1320 MWel quema 3.500.000 toneladas de carbón al año, las cenizas producidas suman hasta aproximadamente un 15 %, de modo que la planta termo-eléctrica produce cada año 520.000 toneladas de cenizas que se pueden enviar todas para comercialización, mejorando en gran medida la rentabilidad de la central.

En 164 se muestra el ciclo de Azufre-Yodo, modificado con el intercambiador 165, para permitir la ejecución en una planta termo-eléctrica. Una diferencia más llevada a cabo por AST consistió en sustituir gas de helio por CO<sub>2</sub> (presente en el sistema AST 163) en el intercambiador 165 cerámico de alta temperatura para el ciclo S-I.

**Figura 17**. Vista esquemática de un reactor con 82 membranas AST-CNR/ITM para la producción de metanol a partir de la síntesis de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>. Se diseñó el reactor por medio de AST-CNR/ITM y se muestra en la Figura 17.1.

La Figura 17.3 muestra la vista en perspectiva del lote 82 de membranas cerámicas del reactor de AST-CNR/ITM para la producción de metanol y la Figura 17.2 es la vista de las bandejas necesarias para la alineación de las membranas e igualmente la distribución y el mantenimiento del catalizador en su posición.

El haz de membranas, que se mantienen unidas por medio de las placas espaciadoras 6, muestra globalmente el módulo de base para los reactores de AST-CNR/ITM de membranas cerámicas.

La Figura 17.4 muestra el diagrama de operación del reactor. Los cálculos y los dibujos son válidos y confirmaron; están basados en la experiencia de laboratorio. Se lleva la presión de operación hasta 50 bar y de este modo se diseñó la membrana del reactor al detalle, con un diámetro interno de 400 mm y con 82 membranas que tienen el diámetro interno de 20 mm con el catalizador fuera de la membrana.

35 El reactor a 50 bar produce 1230 kg/h de metanol que hace circular 1159 m<sup>3</sup>/h de CO<sub>2</sub> y 3500 m<sup>3</sup>/h de H<sub>2</sub> (con exceso de H<sub>2</sub>).

El hueco de salida global de las 82 membranas es de 0,02575 m<sup>2</sup>, por eso la velocidad de flujo de metanol es:

#### V = 1230/0,02575/3600 = 13,27 m/s

De este modo, se requiere un tubo de salida para el metanol que comienza a partir de la segunda sección con un diámetro de 200 mm, en cualquier caso normalmente apropiado para evitar el fenómeno de turbulencia excesiva.

Se otorga especial atención a la detección y ajuste de la temperatura que deberá estar comprendida entre 230-:-240 °C y también al sistema de descarga de metanol a partir del reactor, y a la manipulación.

La Tabla 1 muestra además los datos más importantes de la producción de metanol con diferentes reactores de membrana.

45

5

## <u>Tabla 1</u>

# Número y tipo de reactores de membrana necesarios para transformar todo el CO<sub>2</sub> presente en el gas de combustión de un planta termo-eléctrica de polvo de carbón de 1320 MW en metanol

Reactor de membrana. Número de membrana Ø 20	Entrada de CO2 kg/h	Entrada de H <sub>2</sub> kg/h	Catalizador kg/react.	Número de reactores para producir 685.286 kg/h de metanol	Metanol kg/h
82 1.500	1.158 19.700	3.500 59.500	107 1.820	556 33	1.230 20.910
2.500	32.500	98.200	3.000	20	34.500

5 Los cálculos son preventivos considerando una conversión menor de un 25% por paso.

Dado el intervalo de temperaturas que afecta a la síntesis de metanol varía dentro del intervalo de 200-:-400 °C, el equipo de alta presión y todas las partes que entran en contacto con la mezcla de síntesis deben estar fabricados de materiales especiales. La literartura de patente relativa a los resultados de los ensayos de corrosión y las reacciones que pueden afectar a la síntesis de metanol es muy abundante; se muestran los índices de calor y energía para

- 10 cada uno de ellos hasta la temperatura de 350 °C (que puede ser denominada como temperatura de operación de las síntesis que actualmente se llevan a cabo a nivel industrial). Las principales variables que afectan al procedimiento, que favorecen la formación de uno y otro de los productos indicados, además del tipo de equipamiento interno, son la naturaleza y la actividad del catalizador, la composición, la temperatura y la presión del gas que entra en el reactor y la velocidad espacial del gas en la masa catalítica.
- 15 La literatura de patentes relativa a los co-catalizadores para la síntesis de metanol es muy abundante; Dolgov llevó a cabo una descripción detallada de varios tipos de catalizadores propuestos. En un punto, los diferentes experimentadores se pusieron de acuerdo, concretamente sobre la exclusión absoluta de los elementos del grupo del hierro, que catalizan la reacción de formación de metano.
- En la práctica, no obstante, se pueden distinguir dos grupos de catalizadores aptos para su uso; los basados en óxido de cobre y los basados en óxido de cinc.

Los catalizadores de óxido de cobre, que han resultado difíciles de usar, se mejoraron de forma considerable por parte de Synetix, que desarrolló un nuevo procedimiento a baja presión que opera a 35-55 bar y 200-300 °C, convirtiéndose en el más usado. Los catalizadores usados para la síntesis de metanol están basados en cobre. Se han desarrollado muchas técnicas para estabilizar los catalizadores. Los catalizadores apropiados y altamente activos apropiados para la producción de metanol a gran escala actualmente son los que incorporan Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Estos catalizadores ya son activos a 200 °C y selectivos para la formación de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>.

Desde un punto de vista teórico, la conversión del metanol, en relación con un reactor tradicional, se puede aumentar por medio de los siguientes dos mecanismos diferentes:

- reciclar la parte de gas que no ha reaccionado tras la separación de agua y metanol. Este procedimiento es el que se sigue actualmente, no obstante no proporciona ningún beneficio a la dimensión de la reacción y la cantidad de catalizador.
  - retirar los productos de reacción durante la reacción química.

Esto se puede llevar a cabo por medio de la utilización de reactores de membrana (MRs) que combinan las características de la reacción con las de los separadores.

35 El uso de los reactores de membrana puede aumentar tanto el rendimiento en metanol como los ahorros del exceso de reactivo (hidrógeno).

Se puede usar un reactor de membrana para la síntesis de metanol de diferentes formas. El primer procedimiento es el que utiliza membranas densas de paladio para alimentar el hidrógeno de manera controlada en el entorno de la reacción y evitar su separación posterior.

40 En lugar de ello, en el segundo, el reactor de membranas tiene la finalidad de retirar de forma continua del entorno de reacción uno o más productos con el fin de mejorar las conversiones por paso y extraer el producto o productos puros. En la bibliografía, existen trabajos que describen el uso de MRs para la producción de metanol.

La Tabla 2 proporciona los mejores resultados obtenidos a partir de varios autores con MRs comparados con los tradicionales.

25

#### Tabla 2 Mejoras obtenidas por medio del uso de MRs en la producción de metanol

Membranas	Resultados comparados con MR	Referencias
Nafion litiado	40 % de mejora en el rendimiento de metanol	[1]
Pd-Ag	9 % de mejora en la conversión en equilibrio	[2]
Nafion litiado	40 % de mejora en el rendimiento de metanol	[3]
Caucho de silicona/cerámica	22 % de mejora en la conversión	[4]
Zeolita MOR/ZSM-5/chabazita	60 % de meiora en la conversión	[5]
Zeolita MOR/ZSM-5/chabazita	60 % de mejora en la conversión	[5]
Zeolita de tipo A	132 % de mejora en la conversión	[6]

En ITM-CNR se han llevado a cabo varios trabajos en esta reacción llevada a cabo en reactores de membrana. En particular, tal y como se informa por parte de Gallucci y col. [6], el uso de membranas zeolíticas registró un aumento
 en la conversión de un 132 % en comparación con el reactor tradicional que opera en las mismas condiciones de temperatura y presión. Se obtuvieron estos resultados a temperaturas por debajo de 240 °C. Se proporciona un regulador de temperatura para mantener el reactor dentro del intervalo de 230-:-240 °C. De hecho, a estas temperaturas, el metanol y el agua se condensan en los poros de la zeolita y se separan de forma selectiva del entorno de la reacción. Los inventores deben recordar que también en el caso de los reactores de membrana, se pueden reciclar los reactivos no convertidos para llegar a la conversión completa.

Las zeolitas, aluminosilicatos cristalinos con elevada estabilidad química, térmica y mecánica, tienen poros con dimensiones moleculares. Además, por medio del aumento de la proporción molar de Si/Al, durante la fase de síntesis, se hace posible cambiar su naturaleza entre hidrófila y hidrófoba. Por consiguiente, estos materiales, como membranas, proporcionan la posibilidad de separar las mezclas de forma continua de sustancias líquidas y gaseosas, en base a las diferencias en cuanto a forma y dimensión (como por ejemplos los isómeros [7], mezclas azeotrópicas de compuestos que tienen el mismo peso molecular pero diferente forma [8]. Recientemente, por ejemplo, en Japón se llevó a cabo una planta industrial para la deshidratación de alcoholes a través de la pre-

- evaporación con membranas tubulares hidrófilas de zeolita (A) [9]. Además, las membranas zeolíticas, debido a su estabilidad química y térmica, también se estudiaron para su posible uso en los reactores de membrana.
  Las membranas zeolíticas auto-portantes son extremadamente frágiles. Tomando esto en consideración, es necesario usar soportes (alúmina, acero inoxidable) sobre los cuales se desarrollan las capas zeolíticas para obtener
- necesario usar soportes (alúmina, acero inoxidable) sobre los cuales se desarrollan las capas zeolíticas para obtener la resistencia mecánica deseada. No obstante, su uso a nivel industrial se encuentra altamente limitado por los problemas de reproducibilidad en la etapa de preparación [8] y la presencia de defectos cristalinos en la capa zeolítica [10].
- 25 Con referencia a las temperaturas de operación de 230 °C y la presión de 50 bar, se han llevado a cabo cálculos considerando tanto el reactor convencional como el reactor de membranas en el que se coloca el catalizador fuera de las membranas. En la siguiente tabla se proporciona el número de reactores necesario para convertir toda la cantidad de dióxido de carbono (600.000 Nm<sup>3</sup>/h) producido por la planta de Serbia.

		<u>Tab</u>	<u>la 3</u>		
Tipo de Reactor	Diámetro interno del reactor mm	Diámetro interno de la membrana mm	kg de Cat por reactor	Número de reactores	kg/h de metanol
Tradicional	250	-	57	2670	642455
Tradicional	400	-	143	1044	642455
Membranas	250	6,7	49	1215	685286
Membranas	400	20	107	556	685286

30

35

40

15

En el caso de reactores tradicionales, se debe condensar agua y metanol aguas abajo del reactor y antes de la recirculación. Para el reactor de membranas esta operación no resulta necesaria.

Además, se debe enfatizar que, en el caso de los reactores de membranas, se hizo el cálculo con precaución considerando una conversión por debajo de un 25 %. Obviamente, si se gestiona un aumento de la conversión, disminuye el número de reactores de membrana.

La proporción del suministro de  $H_2/CO_2$  para la reacción es de 3/1 en términos molares (y volumétricos). Por eso el requisito de  $H_2$  es de 1.800.000 Nm<sup>3</sup>/h igual a 161 toneladas/h de hidrógeno.

Figura 18. Vista en planta 18.1 y vista en perspectiva 18.2 de la planta de AST-CNR/ITM para una planta termoeléctrica de polvo de carbón de 300-:-500 MWel. El módulo está formado por 12 torres de reacción conectadas por el sistema de distribución de gas de combustión 181 que, capturado por el conducto de los gases de combustión de la planta, se distribuye para el procesado en las torres a través de compuertas motorizadas comandadas por el control general de la planta. Normalmente, la configuración tiene dimensiones de 24,00 x 14,00 metros y tiene 9 pisos disponibles para un total de 3.024 m<sup>2</sup> de superficie útil, en la que se ubican las instalaciones complementarias para el procesado y la recogida del material contaminante, y un volumen de falso flete de 110.000 m<sup>3</sup>. La planta, formada por doce torres de reacción, es capaz de procesar entre 1.000.000 y 1.300.000 de m<sup>3</sup>/h de gases de combustión secos (scfm-seco) que corresponden a las emisiones de una planta termo-eléctrica de polvo de carbón supercrítica con una potencia de

5 corresponden a las emisiones de una planta termo-eléctrica de polvo de carbón supercrítica con una potencia de 300-:-500 MWel, que son los tamaños medios de los módulos unitarios para las plantas termo-eléctricas en Europa y Estados Unidos respectivamente.

Figura 19. Vista en planta (Figura 19.1) y vista frontal (Figura 19.2) y vista en perspectiva (Figura. 19.3) de la planta AST-CNR/ITM para una planta termo-eléctrica de polvo de carbón de 1320 MWel formada por 60 torres de reacción diseñadas para la planta termo-eléctrica de polvo de carbón supercrítica de AST SERBIA. La planta tiene unas dimensiones de 120,00 x 14,00 metros para un volumen de construcción de 62.000 m<sup>3</sup>, dispuestos en 9 pisos para un total de 9.500 m<sup>2</sup> en los que se ubican plantas complementarias para el procesado y recogida de los materiales contaminantes. La planta, formada por sesenta torres de reacción, es capaz de procesar 4.800.000 m<sup>3</sup>/h de gas de combustión seco (scfm-seco) que corresponde a las emisiones de una planta termo-eléctrica de polvo de carbón

Descripción do una realización proforida

Descripción de una realización preferida

La planta modular para la retirada de contaminantes de los gases de combustión producidos por los procedimientos industriales de acuerdo con la presente invención, que constituye el denominado "sistema AST-CNT/ITM" de emisiones cero" para el tratamiento de gases de combustión está formada por elementos modulares prefabricados, con operación programada y automática, que forman diferentes secciones de las torres de reacción. Los reactores

20 con operación programada y automática, que forman diferentes secciones de las torres de reacción. Los reactores de membranas para la producción de metanol de diseño AST-CNR/ITM también forman parte de la planta como se explica a continuación también con el uso de las figuras adjuntas.

Las torres también son prefabricadas y modulares con operación automática, y se usan para la retirada de contaminantes (tales como NOx, SOx, partículas submicrónicas, metales pesados, en particular mercurio) y para la captura de CO<sub>2</sub> a partir de los gases de combustión que se forman durante la combustión de combustibles fósiles en las plantas que, en sus procedimientos, usan estos tipos de combustibles, tales como:

- PLANTA DE ENERGÍA TERMO-ELÉCTRICA de carbón, petróleo, gas,
- PLANTAS DE COGENERACIÓN para la producción de energía eléctrica y vapor sobre-calentado,
- REFINERÍAS,

25

30

- CEMENTERAS,
- METALURGIAS,
- SIDERURGIAS,
- PLANTAS QUÍMICAS,
- PLANTAS INCINERADORAS PARA RESIDUOS SÓLIDOS URBANOS,
- 35 La planta de acuerdo con la invención incluye electrolizadores de tipo conocido de por sí, tal como por ejemplo los comercializados por las compañías SIEMENS y GENERAL ELECTRIC, necesarios para la producción de hidrógeno y oxígeno.

El diagrama de bloque de las Figuras 1 y 1A muestra los procedimientos del "SISTEMA AST-CNR/ITM DE EMISIONES CERO".

- 40 El procedimiento AST-CNR/ITM incluye sobre todo cuatro tipos de tratamientos integrados, el primero relativo al tratamiento de gases de combustión, el segundo a la separación de CO<sub>2</sub> a partir del gas de combustión, el tercero relativo a la producción de hidrógeno y oxígeno por medio de electrólisis a temperatura elevada y separación termoquímica de agua, el cuarto a la producción de metanol partiendo de CO<sub>2</sub>.
- El tratamiento de gas de combustión está basado en procedimientos de conversión química, absorción (procedimiento químico-físico que consiste en la adhesión y concentración de las sustancias disueltas o dispersadas en la atmósfera sobre la superficie del cuerpo), oxidación de los componentes de gas de combustión, y las combinaciones correspondientes. Todos estos procedimientos tienen lugar en las columnas izquierdas del diagrama de bloques de la Figura 1A, en la que cada una de las cajas representa una sección de la torre de reacción, ilustrada también en las Figuras 18 y 19. Estos tratamientos se llevan a cabo sobre el gas de combustión extraído de los conductos que transportan dicho gas de combustión, tratado por adelantado en el precipitador electrostático de la planta, hasta otras plantas o hasta la chimenea.
  - El módulo de base AST-CNR/ITM está formado por una torre de reacción A formada por cuatro secciones (Figura 6.1) formada por cilindros que preferentemente tienen un diámetro de 2,40-:-2,50 m y una altura de aproximadamente 8,50 m. Las secciones están dispuestas verticalmente una sobre la parte superior de la otra y en el interior tienen un conducto central principal por cuyo interior pasa el gas de combustión y en el que se retiran o
- 55 el interior tienen un conducto central principal por cuyo interior pasa el gas de combustión y en el que se retiran o capturan los contaminantes, con procedimientos secos o de vertido y el uso de catalizadores apropiados.

Las secciones son las siguientes:

## ES 2 488 965 T3

<u>Primera sección</u> - tratamiento de partículas finas polvo fino con un diámetro de entre 100 µm y 0,01 µm, debido a que el polvo de tamaño grande ya ha sido retirado por medio de los precipitadores electrostáticos y por medio de los filtros de mangas colocados previamente a la entrada del gas de combustión en cada torre;

<u>Segunda sección</u> - tratamiento de contaminantes que contienen óxidos de azufre y opcionalmente hidrocarburos
 aromáticos;

<u>Tercera sección</u> - tratamiento de los contaminantes que contienen óxidos de nitrógeno y opcionalmente hidrocarburos aromáticos;

Cuarta sección - captura de dióxido de carbono.

Normalmente, cada torre A puede tener las dimensiones siguientes: diámetro de 2,40 m y altura de 34,00 m, puede
 tratar 70.000 m<sup>3</sup>/h de gas de combustión seco (scfm-seco) o 125.000 m<sup>3</sup>/h de gas de combustión húmedo (acfm-húmedo).

Cada torre y cada sección están conectadas con las siguientes a través de tuberías que normalmente tienen un diámetro de alrededor de 0,75 m, provistas de válvulas de cierre y/o ventiladores conocidos de por sí.

- Se pueden configurar las torres de reacción A de forma diferente dependiendo de los requisitos de las plantas que se deben tratar y para cada una de ellas se estudiarán las medidas más apropiadas. De manera ventajosa, gracias a la naturaleza modular de las torres y a su simplicidad de configuración, es posible someter a ensayo el gas de combustión objeto de tratamiento directamente en plantas piloto, constituidas por una torre individual de dimensiones reales.
- La Figura 6 ilustra algún ejemplo de los tipos de montaje de las torres en función de la naturaleza del gas de combustión, cuyo tratamiento depende:
  - del tipo de industria que se considere,
  - de las plantas de tratamiento ya instaladas en ellas y que se deban integrar,
  - de la normativa ambiental en vigor,
  - de los planes financieros disponibles en las industrias para el ajuste regulador,
- 25 del hecho de que las plantas sean de nueva construcción.

Las plantas de eliminación de acuerdo con la invención se han diseñado con objeto de ser construidas, montadas y sometidas a ensayo en las respectivas factorías de construcción para posteriormente ser desmanteladas y transportadas por carretera y ferrocarril, gracias a sus dimensiones, que se mantienen dentro de los límites de las formas permitidas.

30 Esto permite un montaje simple, rápido, seguro, versátil y rentable in situ y también permite que las plantas de eliminación ya existentes se modernicen en las plantas termo-eléctricas, en las refinerías, en las incineradoras por medio de integración de las mismas con los elementos de AST-CNR/ITM prefabricados de la invención.

Las torres de reacción A pueden operar con presiones de hasta 5 bar y esto permite grandes ahorros en la fase de construcción ya que el elemento de base es capaz de tratar cantidades de gas de combustión de más del doble en comparación con los 70.000 Nm<sup>3</sup>/h proporcionado por el elemento de base que opera hasta 2 bar. Si la torre opera a presiones de 5 bar, pueden tratar en el elemento de base más de 150.000 Nm<sup>3</sup>/h y por tanto, las plantas serán reducidas, ya que únicamente se requiere la mitad de las torres de reacción para tratar cantidades iguales de gas de combustión y además su mantenimiento será más sencillo y menos costoso.

Las torres se conectan entre ellas en una entrada inferior baja y sobre una salida superior elevada, a través de tuberías que transportan el gas de combustión objeto de tratamiento, lo distribuyen hasta las torres individuales y se recoge en el borde superior, una vez tratado, para transportarlo a la salida de la planta. Además, cada sección está provista de conductos/tuberías de entrada (no mostrados) para los reactivos y conductos/tuberías de salida (no mostrados) para la retirada y/o recirculación de los productos finales.

#### Estructura portante de carga

35

- 45 La estructura portante de las torres de reacción A, representada en las Figuras 8.2, 8.3 y 8.4, se hace con bastidores erguidos, se calcula para el soporte, además de las cargas permanentes de la propia estructura y el equipo técnico, también las cargas procedentes de la acumulación de reactivos y materiales resultantes del procedimiento, y las cargas transmitidas por el personal que trabaja en la planta. El tamaño se encuentra dentro de la capacidad del experto en la técnica.
- 50 Los bastidores 820 están formados por vigas y pilares creados con vigas con forma de T de acero comercial, montadas en el taller en secciones con tamaños y formas que se pueden transportar de manera normal, con el fin de reducir al mínimo las operaciones de construcción.

## ES 2 488 965 T3

Además, la estructura tiene la peculiaridad de permitir la re-ubicación de una sección de la torre de reacción A, cualquiera que sea su posición en la torre A, sin tener que desmantelar toda la torre de reacción. En otras palabras, la configuración permite la retirada de una sección individual, para su reparación, y su sustitución por otra sección lista y disponible, sin que se requiera la operación de eliminación del gas de combustión procedente del circuito, de

- 5 un módulo completo de la planta. Por tanto, es posible excluir una torre individual de la operación de la planta sin parada de la misma. Además, se puede sustituir la sección retirada por otra sección similar, que se encuentre disponible en la planta, enviando la retirada a una factoría de construcción para su revisión general. Esta posibilidad hace que la planta sea mucho más fiable y menos costosa, ya que se puede garantizar la operación de la planta para todas las 8.760 horas disponibles al año, y se puede programar un mantenimiento que excluya a su vez una o
- 10 dos torres de reacción del procedimiento.

#### Montaje de los módulos

El montaje de las torres de reacción tiene lugar de acuerdo con las condiciones conocidas de por sí, estableciendo las bases de la estructura y las conexiones con el conducto de gas de combustión, con las redes de las utilidades y los controles. Posteriormente, se lleva a cabo el montaje de la estructura portante descrita anteriormente, que llega

- 15 al sitio de construcción ya montada en secciones que normalmente son aptas para el transporte, tratadas para la protección frente a la corrosión con pinturas y un galvanizado especial. El montaje se realiza con rebordes soldados. Posteriormente, se montan los suelos prefabricados, se colocan en su sitio las secciones de la torre, se montan el equipo complementario y la maquinaria accesoria y finalmente se lleva a cabo la conexión eléctrica para la conexión de los controles de las secciones individuales de cada torre, y la de torres diferentes con el control general de la
- 20 planta de acuerdo con un sistema jerárquico.

#### Sistema de control

25

El control de datos y el sistema de adquisición de las secciones de las torres de reacción permite el rendimiento automático de las mediciones de calibración cero y los procedimientos de seguridad. Los resultados del sistema y los dispositivos individuales se muestran sobre un panel, sobre las pantallas del centro de control y se pueden comprobar en tiempo real desde cualquier posición a través de la red.

El sistema de procesado y la presentación de los datos se pueden configurar fácilmente y gestionar por parte del operador. La adquisición de datos a partir del campo, su validación, el procesado y la presentación de los valores medios horarios, diarios, semanales y mensuales se lleva a cabo de acuerdo con la normativa vigente.

El sistema proporciona en tiempo real el flujo de capacidad del gas de combustión, su temperatura y los contenidos de CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, partículas y metales.

Basado en los valores de flujo de capacidad, el programa de gestión controla la puesta en operación del número de torres de reacción capaces de manipular la depuración total del gas de combustión.

Normalmente, el número de torres que se pone en operación no son todas las disponibles, que intervienen de forma simultánea únicamente durante un pico de producción.

35 Esta solución permite ahorros considerables en la operación de la planta, tanto en términos de consumo de reactivos como de catalizadores, y en el consumo de energía necesario para operar las torres.

El programa de gestión de la planta también controla la gestión y organización del tránsito de trabajo para las torres de reacción, con el fin de organizar una gestión igual del trabajo para todas las torres y por tanto, crear un sistema de desgaste igual de las torres.

40 Esto es una peculiaridad de las plantas AST-CNR/ITM que las convierte en únicas entre las utilizadas en plantas construidas en la actualidad y que permite llevar a cabo ahorros considerables tanto en la gestión y, de manera más importante, en la vida de las propias plantas.

#### Análisis del control de procedimiento con la tecnología celular dual FT-IR

El control de procedimiento celular dual FT-IR (conocido de por sí) se caracteriza por que la señal de salida 45 procedente del interferómetro se divide en dos trayectorias ópticas y se envía a dos células diferentes.

La muestra de gas tomada respectivamente aguas arriba y aguas abajo del sistema de retirada se envía posteriormente a las mismas.

Se asigna un detector a cada célula, se hace el análisis de forma automática y simultánea por medio de los dos puntos de retirada.

50 Además, a partir de una trayectoria óptica diferente, también se permiten mediciones diferentes, de manera que la célula dual permite la evaluación de la eficacia del sistema que se mide y, de este modo, permite la regulación correcta del procedimiento y un ahorro considerable de reactivos.

Alternativamente, es posible utilizar el instrumento para controlar las dos corrientes de gases que pertenecen a dos líneas diferentes, logrando ahorros considerables.

#### Primera sección de la torre de reacción

10

La primera sección de las torres de reacción de AST-CNR/ITM está equipada para la eliminación de mercurio y otros 5 metales, tras la retirada de las partículas finas.

Se capturan los sólidos con un precipitador electrostático, también denominado ESP, de tipo húmedo (indicado como WESP-Precipitador Electrostático Húmedo) junto con los óxidos de metales pesados, fluoruros y cloruros. Éstos, junto con el agua de lavado, se envían a un distribuidor, fuera de la torre, cargado con caliza, en el que se calcinan las sustancias contaminantes. El resto del agua se trata en un intercambiador iónico con sosa cáustica para eliminar los cloruros y se recicla de nuevo en el interior del sistema de tratamiento de agua usando plantas de membranas.

La operación de WESP se ve influenciada por la temperatura del gas de combustión que determina las características eléctricas que deben tener los electrodos para que comience el efecto corona y los contaminantes precipiten. Para un voltaje aplicado concreto, la corriente de dispersión aumenta con la temperatura. La temperatura del de combustión que determina de la contrata de contrata de contrata de la contrata de contrata de la contrata de contrata de la contrata de co

- 15 del gas de combustión que penetra en WESP se controla y generalmente es bastante constante. La temperatura del gas de combustión se controla por medio de la temperatura del agua de la planta que se puede modificar para mejorar el rendimiento de WESP. La composición del gas de combustión determina las características eléctricas del WESP.
- Es por ello que resulta importante conocer de forma exacta las impurezas presentes en el gas de combustión, por un lado para ser capaces de planear exactamente el WESP y por otro, para dimensionar las plantas para la retirada de las impurezas a partir del agua residual de la planta. Algunas impurezas se retiran de forma sencilla mientras que otras son más difíciles. Por este motivo, es importante conocer el tipo y la concentración de todos los contaminantes presentes en el gas de combustión (el experto en la materia sabe cómo hacerlo).
- Además, si la composición del gas de combustión varía durante el uso del WESP, se evalúa de forma instantánea por medio del sistema de control para modificar las características eléctricas de WESP de manera instantánea con el fin de garantizar su perfecta operación.

Generalmente, los contaminantes están presentes en las siguientes formas:

Impurezas	Forma de la impureza	Fórmula química
Fluoruro	Polvo	HF
Cloruro	Polvo	HCI
Arsénico	Óxido, elemento	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , As
Selenio	Óxido, elemento	SeO, Se
Mercurio	Elemento	Hg
Cinc	Sulfato	ZnSO₄
Plomo	Sulfato, elemento	PbSO <sub>4</sub> , Pb
Cobre	Sulfato	CuSO <sub>4</sub>

Generalmente, la niebla ácida, cobre, níquel y hierro y los ácidos son fáciles de recoger. Las impurezas más difíciles
 incluyen cinc, plomo, arsénico y antimonio. Los gases de combustión que penetran en la primera sección de la torre de reacción a una temperatura de aproximadamente 170 °C están saturados y se enfrían a través de un sistema de recuperación de calor y con la inyección del agua de procedimiento.

Debido al oxígeno en exceso y las elevadas temperaturas de combustión de la planta para la retirada de las partículas gruesas, se disuelve una parte del anhídrido sulfuroso en forma de sulfato y se retira de la torre de reacción junto con el agua de tratamiento, los sólidos capturados con el precipitador electrostático, los óxidos de los metales pesados, los fluoruros y los cloruros. Se envía a un distribuidor cargado con caliza en el que se calcinan las sustancias contaminantes. Se trata el agua restante en un intercambiador iónico con sosa cáustica para eliminar los cloruros y se recicla de nuevo en el interior del sistema de tratamiento de agua.

La Figura 9.2 es una axonometría transparente de la primera sección, con referencia particular al West-ESP (húmedo). Los gases de combustión que penetran desde la parte inferior pasan a través de un intercambiador de calor y, de hecho, para evitar que tengan un elevado grado de humedad, experimentan un enfriamiento a través un intercambiador de calor, de tipo bobina por ejemplo, que rebaja la temperatura desde 190-:-170 °C hasta 50-:-40 °C. Posteriormente, se extraen los gases de combustión a través de las tuberías 931 y 932, donde se someten a un campo eléctrico. Los precipitadores electrostáticos AST-CNR/ITM tienen un elevada eficacia en el bloqueo de las partículas submicrónicas y el uso de fuerzas electrostáticas para retirar las partículas suspendidas en el flujo del gas de combustión.

La operación de los precipitadores AST-CNR/ITM incluye las siguientes etapas:

- cargar eléctricamente las partículas submicrónicas a través del efecto corona determinado por medio de una diferencia de voltaje (alrededor de 50-:-65 kvoltio) entre un electrodo de cobre, con anclajes aislados eléctricamente y colocados altos y bajos, en el centro de las tuberías que conforman el haz de tubos de nido de abeja, cuyas paredes, eléctricamente cargadas con polaridad negativa, opuesta a la de los electrodos, forman el área de recogida del material particulado (Figura 9.3). Las partículas, una vez que se han cargado eléctricamente, son atraídas hacia zonas con carga opuesta (paredes de las tuberías) y se recogen sobre las
  - mismas; - retirar las partículas que se han acumulado sobre las paredes de la tubería.

Se mide la velocidad del gas de combustión en el interior del ESP de modo que se reduzca el riesgo de arrastre de partículas sólidas que se hayan acumulado sobre las placas de recogida, constituidas por las paredes del haz de tubos. En comparación con otros sistemas para la retirada de material particulado, ESP y AST-CNR/ITM se caracterizan por las bajas cantidades de pérdida de carga debida al procesado particular de los electrodos que facilitan la aparición del efecto corona a un valor menor de kV que varía generalmente entre 20 y 100 Pa.

Los electrodos y la tubería se lavan periódicamente por medio de un sistema programado que bloquea el suministro de electricidad a los electrodos y, al mismo tiempo, abre el circuito de suministro de los rociadores que pulverizan agua para el lavado de los electrodos y de la tubería, retirando de este modo las partículas acumuladas.

Se usan ESPs de AST-CNR/ITM para la retirada de las partículas de flujo libre (es decir, las partículas presentes en los gases de combustión antes del primer lavado en la primera sección de la torre de reacción) y se extraen en la primera sección hasta el ESP húmedo. Está compuesto de una planta de lavado para bloquear los VOCs. El líquido es uno que procede del lavado del WESP especificado anteriormente, normalmente formado por agua y

25 detergentes, y retira las partículas de forma continua. Los ESPs húmedos están siempre en operación. Se usan ampliamente para aplicaciones en las cuales el gas objeto de tratamiento está caliente, tiene un elevado contenido de humedad y contiene partículas adherentes y submicrónicas que no se pueden tratar con otros procedimientos.

La sección de ESP-HÚMEDO de AST-CNR/ITM, ilustrada en la Figura 9.2 en axonometría transparente, incluye mejoras significativas de la tecnología para la eficacia de operación cuando está presente mercurio y sus compuestos en los contaminantes que se deben retirar de los gases de combustión.

De manera ventajosa, se forma la configuración de nido de abeja del precipitador electrostático (Figuras 9.2 y 9.3) por medio de una configuración circular para que la tubería en este caso esté formada por tuberías de lado a lado. La configuración de los electrodos permanece básicamente según el "multipunto" de la Figura 10.1, y no se requiere interrupción alguna de la operación por motivos de limpieza que no esté programada.

35 <u>Retirada de mercurio</u>

20

30

40

Con frecuencia, el carbón contiene trazas de mercurio como contaminante. Cuando se quema carbón, el mercurio se volatiliza en forma de vapor de mercurio y se mezcla con los gases de combustión. Cuando el carbón también contiene selenio, éste se libera durante la combustión, junto con el mercurio, formándose HgSe y ambos se pueden retirar fácilmente de los gases de combustión en el ESP-húmedo, para posteriormente enviarlos a otras secciones para la retirada de otros contaminantes.

En la fase de precipitación electrostática húmeda, el mercurio reacciona con anhídrido sulfuroso y el oxígeno presente en los gases de combustión, formándose de este modo sulfato de mercurio de acuerdo con la reacción:

### $Hg (g) + SO_2 (g) + O_2 (g) ==> HgSO_4$

El sulfato de mercurio también se puede retirar fácilmente de los gases de combustión en el ESP-húmedo antes de 45 la fase de precipitación electrostática.

El mercurio que queda libre continúa a lo largo de la torre de reacción en forma de vapor de mercurio.

Si no se trata posteriormente, el mercurio penetra en la sección de la torre de reacción en la que tiene lugar la retirada de SOx, contaminando de este modo el azufre y el sulfato de calcio (yeso) que se obtienen como productos en la retirada de SOx.

50 El azufre contaminado con mercurio no se puede usar en las industrias cuyos productos penetran en el ciclo de alimentación: por consiguiente, es preferible retirar el mercurio del azufre con el fin de obtener un producto que se pueda comercializar mejor y esto siempre se lleva a cabo en la primera sección de la torre de reacción.

#### Retirada de mercurio - procedimiento Outokumpu

Se puede tratar mercurio mientras se encuentra en el gas de combustión con el procedimiento de retirada en fase gaseosa (conocido como procedimiento Outokumpu). Resulta ventajoso retirar mercurio en la primera sección de la torre de reacción ya que reduce en gran medida la posibilidad de contaminación de otros productos obtenidos en los tratamientos posteriores llevados a cabo en la torre de reacción (azufre, yeso, etc.) que se pueden re-utilizar de manera rentable como materias primas secundarias.

El procedimiento de Outokumpu convierte el mercurio elemental presente en el gas de combustión de acuerdo con la reacción:

$$Hg + H_2SO_4 = > 1/2 O_2 + HgSO_4 + H_2O$$

10 El gas de mercurio y otros metales se capturan con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en la cantidad de un 80-90 % a una temperatura de 150-180 °C. El ácido se recicla hasta que la solución no esté saturada con HgSO<sub>4</sub> y comience la precipitación.

Posteriormente, se separan los cristales de HgSO4 en un dispositivo de espesado (no mostrado). En la planta de lavado (no mostrada), se retiran otros agentes contaminantes además de mercurio del gas de combustión.

Los sólidos recogidos en el dispositivo de espesado, además, pueden contener hierro, cinc, cobre, selenio, etc. El 15 mercurio se puede recuperar por medio de mezcla primero de los sólidos precipitados con óxido de calcio y posteriormente por medio de calentamiento de la mezcla para destilar y separar el mercurio. El selenio se queda en la mezcla en forma de selenito de calcio (aparecen tres fases en las plantas complementarias).

Por medio del uso de este procedimiento, no es posible recuperar el calor de los gases de combustión antes de ponerlo en la primera sección de la torre de reacción, pero se puede recuperar el calor en la tubería proporcionando un costado o cavidad en la cual está presente un fluido, normalmente agua, para la recuperación térmica.

#### Retirada de mercurio - procedimiento BOLIDEN

El procedimiento Boliden se adapta particularmente a bajas concentraciones de mercurio y consiste en hacer pasar el gas de combustión a través de filtros de selenio con el material poroso inerte sumergido en ácido selenioso. El flujo del gas de combustión que pasa a través del mismo, seca el filtro de manera que precipita selenio amorfo rojo de acuerdo con la reacción:

25

5

20

$$SeO_2 + H_2O = H_2SeO_3$$

El óxido de selenio en agua proporciona ácido selenioso.

Se produce ácido selenioso con esta reacción también durante el lavado con agua de los gases de combustión de dióxido de selenio que se desprende durante el tratamiento del lodo de ánodo de la electrólisis del cobre.

Este es un ácido débil ( $K_1^{(25.C)} = 3 \mu 10^{-3}$ ), sólido a temperatura ambiente, muy soluble en agua (~ 63 % a 25  $^{\circ}$ C), que 30 se oxida por medio de oxidantes fuertes de ácido selénico, y se reduce por medio de reductores de selenio fuertes. El azufre en su forma tetravalente, tal como dióxido de azufre, puede reducir el selenio en determinadas realizaciones desde su forma tetravalente hasta su forma elemental.

$$H_2SeO_3 + 2SO_2 + H_2O = Se + 2H_2SeO_4$$

35 Durante la precipitación del selenio metálico a partir de ácido selenioso a través de dióxido de azufre, se debe mantener la temperatura de la solución en 25-:-30 °C para que el selenio se deposite en forma de lodo en una forma que se pueda descargar de forma sencilla a partir de los precipitadores. Más allá de este intervalo de temperatura, el lodo se vuelve plástico y resulta difícil de retirar. Posteriormente, el lodo producido se somete a cocción para coagular el selenio rojo amorfo y convertirlo en la forma cristalina. Las soluciones de ácido selenioso contienen teluro. En presencia de ácido sulfúrico, la precipitación de selenio es selectiva. En lugar de la presencia de ácido 40 clorhídrico, el teluro también precipita y, a concentraciones elevadas de ácido clorhídrico, ambos metales se disuelven formando cloruros. Las sales procedentes del mismo son los selenitos.

El selenio amorfo rojo reacciona con el mercurio del gas de combustión formando HgSe, seleniuro de mercurio. El tiempo de contacto en el filtro es de aproximadamente 1-2 segundos. El filtro continúa siendo eficaz hasta que el 45 nivel de mercurio en el mismo alcanza un 10-15 %. Posteriormente, se trata el filtro para recuperar el mercurio y regenerar el selenio. El filtro retira aproximadamente un 90 % del mercurio recibido. Igual que el filtro con ácido selenioso, este procedimiento de retirada depende de la presencia de selenio amorfo elemental para reaccionar con el mercurio elemental del gas. La concentración de ácido selenioso está entre un 20 y un 40 %. Las concentraciones bajas de selenio crean residuos altamente solubles de selenio y el azufre que les convierte en ineficaces en la

50 reacción con el mercurio del gas.

> A concentraciones de ácido elevadas, el suministro de la oxidación del ácido provoca la formación del dióxido o el selenito de selenio. Si el gas de combustión que se trata contiene suficiente selenio, no es un requisito la adición de

selenio a la solución de la planta de lavado. La planta de lavado de selenio es apropiada para retirar las cantidades relativamente grandes de mercurio del gas de combustión y tiene una eficacia de aproximadamente un 90 %.

Para el procedimiento de Boliden, se usan tuberías de nido de abeja como se describe al principio y se ilustra en la Figura 11.

#### 5 Retirada de mercurio - procedimiento BOLIDEN/Norzink

Este procedimiento se basa en la oxidación del vapor de mercurio presente en los gases de combustión con cloruro de mercurio para crear cloruro mercurioso de acuerdo con la reacción:

#### $HgCl_2 + Hg \rightarrow Hg_2Cl_2$

Se hace circular una solución de cloruro mercúrico que contiene una cantidad suficiente de HgCl<sub>2</sub> en una torre de varios anillos cerámicos porosos sumergidos en cloruro mercúrico. Los gases de combustión del procedimiento que contienen el mercurio pasan a través de la torre cerámica donde el mercurio reacciona con el cloruro mercúrico para formar cloruro mercurioso.

El cloruro mercurioso es insoluble y precipita en la solución. A partir del flujo de circulación principal de la torre cerámica, se separa un flujo lateral (no mostrado) dirigido hacia el decantador primario (no mostrado) donde el cloruro mercurioso se deposita en la parte inferior de un tanque (no mostrado).

Las soluciones depuradas se vierten de nuevo al tanque y se bombean hasta la torre de reactivos. Los sólidos recogidos en la parte inferior del decantador primario fluyen hasta el decantador secundario (no mostrado) donde la concentración de cloruro mercurioso es baja. En el decantador secundario, se puede añadir polvo de cinc para favorecer la precipitación del mercurio a partir de la solución. Los sólidos del decantador secundario se descargan en depósitos (no mostrados) a partir de los cuales se envían bien a comercialización o bien a otro procedimiento de fabricación.

- El procedimiento de lavado retira el cloruro mercurioso de la solución. Si la concentración de cloruro mercurioso no se mantiene dentro de los parámetros calculados, se vuelve ineficaz como solución de reactivo. Para regenerarla, una parte del cloruro mercurioso recogido sirve para tal fin.
- La Figura 11 muestra en detalle el reactor para mercurio de la Figura 9.2.

Segunda sección de la torre de reacción - retirada de SOx

Se lavan por adelantado los gases de combustión de la salida de la planta de recogida del material particulado y antes de la entrada en la segunda sección, con una solución ácido acuosa para eliminar HF, HCl y el material particulado residual sin absorber el SO<sub>2</sub> presente en el gas de combustión. Los procedimientos de desulfuración se pueden clasificar en procedimiento con y sin recuperación.

Los productos recuperados son, dependiendo de los casos, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, CaSO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>.

Los procedimientos sin recuperación son los que, por medio de la consecución de la retirada de SO<sub>2</sub> a través de un reactivo cuya regeneración no resulta económicamente conveniente, provocan un consumo del reactivo proporcional a la cantidad de SO<sub>2</sub> retirada de la corriente de gas de combustión. Estos procedimientos, generalmente menos

35 costosos en la fase de planta, presentan no obstante el problema de eliminación de cantidades considerables de productos que son el resultado del tratamiento, básicamente formado por una mezcla de sulfitos y sulfatos en forma de lodo o productos sólidos altamente contaminantes.

Los procedimientos con recuperación son los que permiten la regeneración tanto química como térmica del absorbente y su re-utilización y recuperación de SO<sub>2</sub> para obtener un producto comercializable tal como SO<sub>2</sub>, azufre o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

40 o H<sub>2</sub>S

45

15

20

30

A pesar de la desventaja potencial que resulta de la venta de los productos, a partir de la recuperación del reactivo y a partir de la ausencia de sub-productos a eliminar, estos procedimientos no se han distribuido de forma amplia hasta la fecha debido al consumo de energía conectado con la regeneración del reactivo y al consumo actual de reactivos debido a la formación de compuestos que no se pueden regenerar, el coste de desulfuración es generalmente más elevado que el de los procedimientos sin recuperación.

En la esfera de clasificación entre los procedimientos con y sin recuperación, se puede constatar otro inconveniente basado en las condiciones químico-físicas en las cuales tiene lugar el tratamiento de la corriente gaseosa del gas de combustión.

Los procedimientos húmedos están basados en la absorción de SO<sub>2</sub> con suspensión/solución acuosa. Estos 50 procedimientos, caracterizados por una multiplicidad de elecciones de ingeniería inherente a las condiciones de operación, a los diagramas de flujo, al tipo y concentración de la solución absorbente, son los que han experimentado una mayor proliferación. Generalmente, los inventores usan torres de absorción con relleno ligero y usan los siguientes equilibrios que entran en juego:

$$SO_2(g) + H_2O(I) \leftrightarrow SO_2 H_2O(ac)$$
 (1.1)

$$SO_2 \cdot H_2O(ac) \leftrightarrow HSO_3^-(ac) + H^+$$
 (1.2)

5  $HSO_3^-(ac) \leftarrow \rightarrow SO_3^{2^-}(ac) + H^+$  (1.3)

15

25

30

35

50

La tecnología AST-CNR/ITM para la retirada de SOx es una Desulfuración de Gases de Combustión (FGD). Se seleccionó este procedimiento para lograr un "sistema de cero emisiones" y está basado en la utilización de lo que está presente en el gas de combustión para obtener una producción de hidrógeno necesaria para el procedimiento de AST.

10 Con respecto a los límites actuales de emisión, los sistemas FGDs representan un componente esencial de las plantas de carbón termo-eléctricas, especialmente de nivel de azufre medio/elevado.

De hecho, la concentración de SO<sub>2</sub> (en condiciones normales y con oxígeno a un 6 %) en el gas de combustión producido por medio de un generador de vapor alimentado con un carbón que tiene un 3% de azufre es igual a aproximadamente 6000 mg/Nm<sup>3</sup> que, con el fin de cumplir los límites normativo válidos para plantas de gran tamaño (> 200 mg/Nm<sup>3</sup>) requiere una eficacia de desulfuración de casi un 97 %.

Obviamente, la eficacia de desulfuración necesaria para el sistema FGD aumenta con el nivel de azufre en el carbón, alcanzando más de un 98 % para un carbón con un 6-:-7 % de azufre, tal como un carbón formado a partir de turba y coque de petróleo.

De todos los procedimientos FGD propuestos y desarrollados durante las últimas décadas, los que hasta la fecha han experimentado una circulación eficaz a escala industrial son básicamente los procedimientos húmedos (torres de lavado húmedo), los procedimientos semi-secos (torres de lavado seco-pulverización) y los procedimientos secos (torres de lavado seco) y algunos de regeneración con los procedimientos combinados de retirada de SOx y NOx.

Los procedimientos húmedos, semi-húmedos y secos retiran SO<sub>2</sub> presente en los gases sometidos a combustión a través de la inyección de un absorbente básico, en la mayoría de los casos calcio, y con frecuencia representado de forma simple por carbonato de calcio.

Estos procedimientos producen residuos sólidos que, en relación con el tipo de sistema FGD, pueden ser subproductos más apropiados con valor comercial, tal como yeso procedente de los sistemas de FGD húmedos, cuya comercialización reporta un beneficio, o residuos peligrosos que contienen elevados porcentajes de mezclas de sulfatos y sulfitos con escasas cenizas; en el caso de los sistemas FGD semi-secos y secos, cuya eliminación es la descarga, provocan un peligro.

Este aspecto parece extremadamente importante en el caso de considerar que los sistemas de FGD producen aproximadamente 3-:-4 toneladas de residuos sólidos por cada tonelada de SO<sub>2</sub> retirado del gas de combustión, de forma que una planta de energía de 500-:-600 MW alimentado con carbón con elevado contenido de azufre puede producir anualmente aproximadamente 500-:-600 miles de toneladas de residuos sólidos, por medio del consumo de 250-:-300 miles de toneladas de caliza.

En los procedimientos de regeneración, por el contrario, a la fase de absorción inicial de SO<sub>2</sub> por parte de un absorbente la sigue una fase de regeneración, con liberación de SO<sub>2</sub> líquido o ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) o finalmente azufre puro.

Los procedimientos combinados más interesantes para la retirada de SOx y NOx operan de acuerdo con 40 procedimientos catalíticos y no requiere absorbentes y no producen residuos sólidos, sino sub-productos aptos para comercialización tales como ácido sulfúrico.

En contra de los costes iniciales elevados y, en general, los costes de operación elevados, los procedimientos de regeneración y combinados presentan la ventaja no despreciable de la elevada eficacia en la retirada de SOx junto con el hecho de que no se consume caliza y no se producen residuos sólidos.

45 El mercado mundial de los sistemas de FGD está dominado por la tecnología de procedimiento húmedo, con aproximadamente un 87 % de la capacidad total instalada, seguido de los sistemas semi-secos (un 8 %), los sistemas secos (un 2 %) y los procedimientos de regeneración combinados o de otro tipo (el 3 % restante).

En la segunda sección de la torre de reacción de AST-CNR/ITM (Figura 12), se elimina el anhídrido sulfuroso por medio del uso de una amina, normalmente dipropilamina (DPA), como aditivo a través de las bandejas 1222, 1224 y 1226 de lavado de catálisis y con la extracción del agua del procedimiento. En la práctica, las bandejas contienen soporte sólidos (paquetes de elementos cerámicos) que se rocían con agua que contiene dipropilamina.

Posteriormente, se retira el agua y se divide en una columna de separación y en un dispositivo de refrigeración del gas, fuera de la torre de reacción.

Se hacen pasar los gases restantes a la siguiente sección de la torre de reacción, la tercera sección.

#### Tercera sección de las torres de reacción para la retirada de NOx

5 Con la expresión "óxidos de nitrógeno", generalmente, los inventores pretenden hacer referencia a óxido y dióxido de nitrógeno, incluso en realidad constituyen una mezcla más compleja como se recoge en la Tabla 4.

Tabla 4 - Componentes de los óxidos de nitrógeno

Compuesto	Fórmula
Dióxido de nitrógeno	N <sub>2</sub> O
Óxido de nitrógeno	NO
Dióxido de nitrógeno (anhídrido nitroso)	$N_2O_3$
Dióxido de nitrógeno	NO <sub>2</sub>
Tetróxido de nitrógeno	$N_2O_4$
Pentóxido de nitrógeno (anhídrido nítrico)	$N_2O_5$

La parte residual pequeña del anhídrido sulfuroso que procede de la segunda sección se convierte en la tercera sección (Figura 13) de la torre de reacción a través de las bandejas catalizadoras y por medio contacto con la solución de amoníaco. El sulfato resultante del contacto del amoníaco con el gas de combustión se procesa en la electrólisis.

Cuando se añade ácido sulfúrico al nitrato de amonio, se obtiene dióxido de nitrógeno y sulfato de amonio.

En la fase seca, en la primera parte de la torre de reacción, se añade NO<sub>2</sub> en cantidad estequiométrica a la mezcla de gases de NOx y se mezcla completamente por medio de bandejas de circulación.

Durante la fase húmeda siguiente, en la segunda parte de la tercera sección, la mezcla de gas de NOx pasa a lo largo de determinado número de bandejas de contacto junto con amoníaco y se convierte en nitrato de amonio.

El exceso de dióxido de nitrógeno se puede convertir con agua en ácido nítrico en una separación y se puede reducir hasta nitrógeno en un catalizador adsorbente pequeño por medio del uso de amoníaco en las plantas complementarias.

# El sulfato de amoniaco es el sub-producto de la electrólisis y se lleva a cabo en plantas complementarias en amoníaco y ácido sulfúrico.

El amoníaco es el reactivo en la tercera sección de la torre. Se usa el ácido sulfúrico para la separación del nitrato. Cuando se añade ácido sulfúrico al nitrato de amonio, se obtiene dióxido de nitrógeno y sulfato de amonio.

25 Cuarta sección de las torres de reacción - captura de CO<sub>2</sub>

20

40

En la cuarta sección de la torre de reacción (Figura 14) el gas de combustión llega tras haber sido tratado en la tercera sección.

Está formado básicamente por nitrógeno, vapor y dióxido de carbono ya que se eliminan los contaminantes en los tratamientos previos.

- 30 La concentración de CO2 depende del tipo de combustible que generó el gas de combustión emitido y que, en porcentaje sobre el volumen del gas de combustión, varía de un 14 % para las plantas de generación de energía de carbón, hasta un 8 % para las plantas de generación de energía de gas natural, y un 4 % para las plantas de generación de energía de gas natural, y un 4 % para las plantas de generación de energía de gas natural con ciclo combinado y con otras proporciones para otras plantas de producción.
- 35 Por medio de la cuantificación de estos porcentajes, una planta termo-eléctrica de polvo de carbón de 1320 MW de potencia emite en un año aproximadamente 8 millones de toneladas de CO<sub>2</sub>.

Tradicionalmente, el CO<sub>2</sub> capturado de esta forma se somete posteriormente a diferentes procedimientos de acuerdo con el tipo de utilización o confinamiento seleccionado; no obstante, se proporciona su transporte hasta un lugar diferente de donde fue capturado, se somete a un procedimiento de presurización con el fin de hacerlo pasar desde el estado gaseoso hasta el estado líguido con la consiguiente reducción de volumen.

Para la captura de CO<sub>2</sub>, la cuarta sección está formada por una torre de adsorción (amina MEA) en la cual se captura el CO<sub>2</sub> por medio de sustancias amínicas (MEA) que posteriormente se ponen en el interior de una torre de separación conde el líquido amínico caliente libera el CO<sub>2</sub> concentrado regenerando el compuesto de adsorción.

## ES 2 488 965 T3

El CO<sub>2</sub> capturado de este modo se puede someter posteriormente a varios procedimientos dependiendo del tipo de utilización o confinamiento seleccionado. Por ejemplo, presurización, o se puede transformar en metanol como se describe a continuación.

Se confina el CO<sub>2</sub> en depósitos ya explotados y agotados de gas, petróleo o en las profundidades marinas.

5 Sistema AST-CNR/ITM de separación de CO<sub>2</sub> por medio de una corriente gaseosa que consiste en N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> a través de membranas.

La siguiente descripción y los cálculos se refieren a la separación de CO2 de una corriente gaseosa que consiste en N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> (gas de combustión liberado por medio de la tercera sección de las torres de reacción de AST-CNR/ITM después de la retirada de los contaminantes: materiales particulados, metales, SOx y NOx que se encuentran presentes en las primeras tres secciones AST).

10

Esta solución de membranas es una alternativa a la separación de aminas previamente descrita en la cuarta sección de las torres de reacción de AST-CNT/ITM y que se ilustra en la Figura 15.

Se tiene en consideración una corriente gaseosa (gas de combustión) con un caudal de 4600000 Nm<sup>3</sup>/h, y está básicamente formada por nitrógeno, vapor de agua y dióxido de carbono, ya que en los tratamientos previamente descritos se eliminaron los contaminantes en las siguientes concentraciones: CO2: un 14 %, N2: un 86 %.

Partiendo de la tasa gaseosa anterior, por medio del uso de membranas es posible obtener una corriente gaseosa rica en CO2. [R. W. Baker, Membrane technology and applications. J. Wiley & Sons, (2004), Y. Sakamoto, K. Nagata, K. Yogo, K. Yamada, Preparation of CO<sub>2</sub> separation properties of amine-modified mesoporous silica membranes, Microporous and Mesoporous Materials, 101 (2007), 303-311].

20 Se tienen en cuenta algunos tipos de membranas cerámicas y poliméricas a continuación y se usó un código de computación para predecir el nivel de separación de dióxido de carbono basado en los parámetros de diseño importantes tales como corte de etapa, proporción de presión y superficie de membrana requerida.

Los cálculos siguientes se refieren a una unidad de separación capaz de tratar una tasa de 100 Nm<sup>3</sup>/h.

El corte de etapa se define como la proporción entre la capacidad permeada N<sub>p</sub> y la tasa N<sub>p</sub> objeto de tratamiento. La proporción de presión, por otra parte, se define como la proporción entre la presión en el extremo de alimentación 25 (p<sub>l</sub>) y la presión en el extremo del permeado (p<sub>ll</sub>).

En primer lugar, se ha considerado el tipo de flujo más simple, la mezcla completa. La hipótesis principal es que las concentraciones de las diferentes especies químicas permanece constante en el extremo de permeado (II) y en el extremo de alimentación (I). Dicha hipótesis se coteja cuando las condiciones de turbulencia dentro del sistema son tales que se homogeneizan los gradientes de concentración, y de esta forma de presión parcial. La Tabla 5 muestra

30 los datos de infiltración relacionados con algunas de las membranas cerámicas consideradas (Sakamoto y col., 2007).

#### Tabla 5. Datos relacionados con las membranas cerámicas tomados de Sakamoto y col. (2007)

Propiedades de separación de CO<sub>2</sub> de las muestras de membranas

Membrana	Temperatura (K)	Infiltración (mol/m <sup>2</sup> s Pa)		Selectividad de CO <sub>2</sub> α (CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )
		CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	
Sustrato de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>a</sup>	298	1,1 x 10 <sup>-6</sup>	1,1 x 10⁻ <sup>6</sup>	1,0
MS/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (H) <sup>a</sup>	298	$1,0 \times 10^{-7}$	1,4 x 10 <sup>-/</sup>	0,8
MS/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (S) <sup>a</sup>	298	3,4 x 10 <sup>-8</sup>	4,1 x 10 <sup>-8</sup>	0,8
APS/MS/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (H) <sup>b</sup>	373	4,7 x 10 <sup>-10</sup>	8,3 x 10 <sup>-12</sup>	50
APS/MS/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (S) <sup>b</sup>	373	1,0 x 10 <sup>-9</sup>	1,2 x 10 <sup>-12</sup>	800
Gas de ensayo: $CO_2/N_2$ = 20/80. Se llevaron a cabo las mediciones tras <sup>a</sup> 1 h y <sup>b</sup> 24 h.				

35

15

### Caso I: unidad de separación con membranas cerámicas y tipo de flujo de "mezcla completa"

Consideremos una unidad de separación que consiste en una membrana cerámica APS/MS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostrada en la Tabla 5. Se han considerado dos valores de proporción de presión, 20 y 30 (el gas objeto de tratamiento está a presión atmosférica).

40 La Tabla 6 siguiente recoge los resultados principales.

## ES 2 488 965 T3

#### Tabla 6. Mezcla completa

p₁/p₁	S(m <sup>2</sup> )	<b>у</b> <sub>р</sub> (%)	X∟(%)	Corte de etapa (%)
20	1592	97,2	8,75	10,39
30	775	98,0	8,60	10,40

Se puede observar que mientras que el grado de separación de dióxido de carbono es considerable (por encima de un 97 %), la superficie de membrana requerida es muy elevada.

5 La tasa de gas permeado rico en CO<sub>2</sub> es igual a aproximadamente un 10 % en comparación con la tasa a tratar. En relación con el nivel de pureza requerido, por supuesto es posible recircular la tasa a la salida de la unidad de separación mezclándola con el gas objeto de tratamiento, o tratándola de nuevo en una unidad posterior.

Es posible apreciar el aumento considerable de la superficie de membrana a medida que aumenta el corte de etapa requerido.

10 Debe apreciarse que para obtener un grado de separación elevado es necesario limitar el corte de etapa.

Por encima de aproximadamente un 17 % la disminución de la concentración de CO<sub>2</sub> en el permeado resulta inaceptable.

A continuación se analiza el modo de flujo en equi-corriente, cuando las corrientes de permeado y fracción retenida fluyen en la misma dirección.

15 Caso II: unidad de separación con membranas cerámicas y tipo de flujo en "equi-corriente"

Consideremos dos unidades de separación que consisten en dos membranas diferentes, APS/MS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y APS/MS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>H, que tienen una selectividad de  $CO_2/N_2$  respectivamente de 800 y 50 (Tabla 7). Se han considerado dos valores de proporción de presión, 20 y 30.

La Tabla 7 muestra los principales resultados que se refieren a la membrana APS/MS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S que tiene una selectividad igual a 800. Se observa, por ejemplo, que se puede lograr un rendimiento similar al caso del flujo de *mezcla completa* con una superficie de membrana igual a 400 m<sup>2</sup>.

	Tabla 7. Flu	jo en membranas	equi-corrientes	y cerámicas
--	--------------	-----------------	-----------------	-------------

p₁/p₁	S(m²)	<b>у</b> <sub>р</sub> (%)	X∟(%)	Corte de etapa (%)
20	400	98,6	8,8	10,15
30	400	98,4	5,4	13,47

Se repitieron los cálculos para la membrana de APS/MS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>H y se comparó el rendimiento de las dos membranas cerámicas, siendo la superficie de membrana igual (400 m<sup>2</sup>).

La membrana de APS/MS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>H muestra que logra un grado de pureza ( $y_p$ ) claramente más elevado pero un corte de etapa similar.

Caso III: unidad de separación con membranas poliméricas y tipo de flujo "equi-corriente".

30

Se consideró una unidad de separación, que consistía en membranas poliméricas cuyos datos se muestran en la Tabla 8 (*Baker,* 2004).

## Tabla 8: Permeabilidad en la barrera (10<sup>-10</sup> cm<sup>3</sup> (STP) cm/cm<sup>2</sup>sPa) de algunos polímeros

Gas	Cau	chos		Vidrios	
	Caucho de	Caucho natural	Acetato de	Polisulfona a 35	Poliimida (Ube
	silicona a 25 ºC	a 30 ºC (T <sub>g</sub> - 73	celulosa a 25 ºC	ºC (Tg 186 ºC)	Industries) a 60
	(T <sub>g</sub> - 129 ⁰C)	°C)	(T <sub>g</sub> 40-124 ⁰C)		<sup>⁰</sup> C (T <sub>g</sub> > 250 <sup>⁰</sup> C)
H <sub>2</sub>	550	41	24	14	50
Hc	300	31	33	13	40
O2	500	23	1,6	1,4	3
N <sub>2</sub>	250	9,4	0,33	0,25	0,6
CO <sub>2</sub>	2700	153	10	5,6	13
CH <sub>4</sub>	800	30	0,36	0,25	0,4
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2100	-	0,20	-	0,08
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	3400	168	0,13	-	0,015
$C_4H_{10}$	7500	-	0,10	-	-

Se comparó el rendimiento de la membrana de acetato de celulosa con una de poliamida. Aunque el grado de pureza obtenido es menor que el obtenido con las membranas cerámicas, es posible observar que la superficie de la membrana en ambos casos se reduce en gran medida (desde 400 m<sup>2</sup> hasta 50 m<sup>2</sup>).

Una análisis de las membranas disponibles, especialmente a nivel comercial, permite a la persona experta en la técnica optimizar la función de separación de acuerdo con los requisitos específicos (concentración de CO<sub>2</sub>) y los costes (referidos a la superficie de la membrana y a la proporción de presión).

Es posible percibir que el paso de un tipo de flujo (mezcla completa) a otro (equi-corriente, en el que el flujo del permeado y la fracción retenida tienen la misma dirección) y que el cambio de membranas cerámicas a poliméricas puede afectar a los parámetros típicos de la unidad de membrana, tal como el grado de separación, la superficie de membrana requerida y la etapa se cortan.

- Posteriormente, el CO<sub>2</sub> resultante se transforma en metanol de acuerdo con una de las transformaciones típicas, conocidas por el experto en la técnica, que comienzan desde H<sub>2</sub>O electrolíticamente separado en H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> (en este caso se resuelve el problema de confinamiento de CO<sub>2</sub>), que de este modo se produce a partir de un material residual en lugar de a partir de combustibles procedentes del petróleo.
- 15 Producción de metanol a partir de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> en los reactores de membrana AST-CNR/ITM

Se puede producir metanol siguiendo varios procedimientos. Por ejemplo, el denominado procedimiento de presión baja, que funciona a 35-55 bar y 200-300 °C.

En la actualidad, principalmente se produce metanol como reactivo químico o disolvente. Se espera que el mercado del metanol aumente a la vista de la investigación sobre *célula de combustión de metanol directa* (DMFC) y sobre
 los *reformadores* de metanol para producir hidrógeno. Los catalizadores usados son los basados en cobre y el más activo y estacionario es el basado en Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La Tabla 9 muestra las composiciones típicas de los catalizadores usados para producir metanol a partir de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>.

Tabla 9: Composición de catalizadores para la síntesis de metanol

Fabricante	Cu [%]	Zn [%]	AI [%]
BASE	65-75	20-30	5-10
Süd Chemie	65-75	18-23	5-10
ICI	61	30	9
Du Pont	60	19	31
Haldor Tops⊘e	50-60	21-25	15-28

25 La producción de metanol a partir de óxidos de carbono e hidrógeno es un procedimiento de equilibrio, de este modo en reactores convencionales, únicamente se puede convertir una parte del suministro. La reacciones son las siguientes:

> $CO + 2H_2 = CH_3OH DH_{298K} = -90,70 \text{ kJ/mol}$ (1)  $CO + H_2 = CO + H_2O DH_{298K} = +41,19 \text{ kJ/mol}$ (2)  $CO_2 + 3H_2 = CH_3OH + H_2O DH_{298K} = -49,51 \text{ kJ/mol}$ (3)

30

10

Se obtienen las mejores condiciones de equilibrio por debajo de 180 °C y a presión elevada. En cualquier caso, a estas temperaturas los catalizadores no son muy activos y de este modo, para alcanzar estas conversiones, se necesitarían reactores de gran tamaño, con grandes cantidades de catalizadores. Este es el motivo por el que se buscan alternativas a los reactores tradicionales para la producción de metanol.

#### 35 Reactor con 82 membranas AST-CNR/ITM

Se llevó la presión de operación hasta 50 bar y de este modo, se diseñó con detalle un reactor de membranas, con un diámetro interno de 400 mm y con 82 membranas que tenían un diámetro interno de 20 mm con el catalizador fuera de la membrana como se muestra en la Figura 17, que muestra el reactor con 82 membranas AST-CNR/ITM para la producción de metanol a partir de la síntesis de  $CO_2 + H_2$ .

- 40 Normalmente, las dimensiones de la membrana son 1000 mm de altura, con un orificio interno de 20 mm de diámetro y un espesor de pared de 4 mm (el espesor varía a medida que varía la presión de operación). La Figura 17 muestra, además del lote de las 82 membranas 177, también placas espaciadoras 175 con la indicación de los orificios 176 en los que se insertan las membranas.
- Se coloca el catalizador del reactor en placas 175 de las Figuras 17.1 y 17.2, que para este reactor específico es de 107 kg; por tanto se distribuyen aproximadamente 18 kg de catalizador en cada placa.

En su posición de operación, se puede ver el reactor en la Figura 17.4.

El cuerpo central del reactor está compuesto por 1500 membranas y consiste en 17 haces de 82 membranas de 1000 mm de largo, con un diámetro interno de 20 mm y un espesor de pared de 4 mm. El montaje de los reactores de membrana se hace modular, considerando el que tiene 82 membranas como módulo de base.

5 La presión de operación es de 50 bar.

Se puede mezclar metanol con agua en cualquier proporción; la mezcla genera una contracción de volumen de la solución y libera calor. Se usa como aditivo en combustibles o se usa como el propio combustible, generalmente combustible sólido (meta comprimidos).

En la industria química, se usa como disolvente para colorantes, adhesivos, poliésteres, agentes de eliminación de colorante y en química inorgánica es un importante agente de metilación.

A diferencia de etanol, se puede obtener metanol puro (un 99 %) a partir de una solución acuosa por medio de destilación fraccionada, mientras que, para metanol absoluto (un 99,97 %) se debe destilar metanol sobre magnesio metálico, que se disuelve con la formación de alcoholato de magnesio. En presencia de agua, se separa para dar óxido de magnesio (insoluble en agua) y metanol:

15 2MeOH en mezcla con H<sub>2</sub>O sobre Mg  $\rightarrow$  H<sub>2</sub> + (MeO)2Mg + H<sub>2</sub>O (MeO)2Mg + H<sub>2</sub>O  $\rightarrow$  MgO (ppt) + 2MeOH

Descripción de la tecnología de AST-CNR/ITM para la preparación industrial de hidrógeno

Las principales tecnologías para la producción de hidrógeno son:

- electrólisis de agua;

20

- reacción de un metal con un ácido
- reformado de vapor de gas metano;
- oxidación parcial no catalítica de hidrocarburos;
- gasificación de carbón;
- gasificación de biomasa y pirolisis.

Dichas tecnologías difieren tanto en la forma en que el enlace de hidrógeno y oxígeno se separa en el agua por medio de electrólisis y foto-electrolisis o el enlace de hidrógeno y carbono en el hidrocarburo y en la biomasa, como en las materias primas usadas para producir hidrógeno.

La retirada de los contaminantes que contienen óxidos de azufre en el gas de combustión de las plantas de gran tamaño que usan combustibles fósiles en sus procedimientos, tiene lugar con la formación de grandes cantidades de ácido sulfúrico.

30 En el procedimiento de AST-CNR/ITM, se hace reaccionar un relleno de hierro metálico en solución acuosa de ácido sulfúrico, obteniéndose sulfato de hierro e hidrógeno gaseoso que posteriormente se deben secar, es decir, liberado de vapor, de acuerdo con la reacción

## $Fe + H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + H_2$

El tratamiento de 1000 m<sup>3</sup> de gas con 7,40 g de dipropilamina (DPA) produce 430 g  $H_2SO_4$  en una solución que 35 contiene 352 g de  $H_2$ .

Examinando una planta termo-eléctrica de polvo de carbón de 1320 MW se obtienen las siguientes cantidades de materiales:

4.600.000 m<sup>3</sup>/h de gas tratados usando 34 kg/h de DPA y la producción de 1,981 kg/h de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en una solución de un 45 % de H<sub>2</sub>O.

40 Se puede producir una parte del hidrógeno necesario por medio del "sistema" usando H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> obtenido a partir de la retirada de contaminantes del gas de combustión.

Para la producción del hidrógeno necesario para la síntesis de metanol, se usaron los electrolizadores disponibles en el mercado, y se aplica la muestra a las unidades de compresión, bombas de manipulación y cualquier otro equipo necesario para el procedimiento.

45 El electrolizador HYDROPURE SESPI, seleccionado por AST-CNR/ITM para la producción de hidrógeno necesario para la síntesis de metano, se encuentra en el mercado.

Se almacenan el hidrógeno y el oxígeno producidos en 2 gasómetros (no mostrados) respectivamente que permiten la alimentación constante a los sistemas de purificación, secado y compresión (no mostrados). La purificación usa los sistemas catalíticos (conocidos de por sí) que permiten la producción de hidrógeno con una pureza de un 99,999

%. Los compresores de membranas o de pistón seco (conocidos de por sí) garantizar una pureza elevada de gas. Se mantiene el "punto de rocío" del gas y se controla de forma automática hasta un punto de rocío de aproximadamente 60 °C.

La producción de hidrógeno necesario para la síntesis de metanol implica un consumo de energía eléctrica que se 5 debe suministrar al "SISTEMA AST-CNR/ITM DE CERO EMISIONES".

Se puede producir esta energía eléctrica a partir de sistemas de energía renovable: eólica, fotovoltaica, hidroeléctrica o energía producida usando el residuo de energía calórica de toda la planta objeto de consideración.

Una tecnología que parece ser ad hoc para la producción de hidrógeno es la de los paneles solares fotovoltaicos.

Todas los sistemas de producción "alternativos" (solar térmica, eólica, geotérmica) supondrían, en cualquier caso, un beneficio para la producción de hidrógeno.

Más apropiada y ventajosa resulta la producción de hidrógeno en plantas termo-eléctricas ya que la energía producida en exceso en los períodos de baja demanda, especialmente en las horas nocturnas, se puede añadir a las energías listadas anteriormente.

Los procedimientos descritos anteriormente permiten la operación sin residuos y permiten el uso completo de los gases de combustión, y de este modo poner en práctica una planta de emisiones sustancialmente nulas.

La planta de acuerdo con la presente invención y las torres de reacción relacionadas consisten en módulos dimensionados para garantizar la viabilidad de transporte por carretera y ferrocarril, ya que sus dimensiones se encuentran dentro de los límites permitidos sin necesidad de autorizaciones especiales de transporte.

Esto permite la construcción simple, rápida, segura y no costosa de plantas de retirada de contaminantes, ya que estos módulos se pueden prefabricar, lo que también permite aportar soluciones al cliente de acuerdo con los requisitos de la planta y el tipo de retirada que se pretende llevar a cabo.

Las plantas de retirada de acuerdo con la invención se pueden usar en plantas termo-eléctricas, refinerías, incineradoras. De manera ventajosa, se pueden sustituir los elementos modulares en un corto período de tiempo sin paradas de la planta que suponen un coste.

- 25 Las torres de reacción pueden operar con presiones de 10 bar y permiten un gran ahorro en la etapa de construcción para las dimensiones reducidas de los módulos y la etapa de mantenimiento, que se hace más sencillo por medio del reducido tamaño; además, facilitar la modernización de las plantas existentes ya que se los módulos de componentes son de dimensiones reducidas en comparación con los que se sustituyen y, de este modo, requieren menos disponibilidad de espacio para su construcción en el punto de interés.
- 30 Las torres de la invención permite la retirada de contaminantes con el fin de posibilitar la eliminación de todos los materiales contaminantes de los gases de combustión y la transformación en materias primas secundarias para su comercialización, o comercialmente puras y re-utilizables para no generar residuos adicionales que se deban retirar de otras formas.
- Las torres de la invención permiten la operación a "emisiones cero" ya que es posible también capturar el CO<sub>2</sub> y 35 transformarlo en metanol, eliminando de este modo el problema del confinamiento de CO<sub>2</sub> en las profundidades marinas o terrestres.

La combinación de la planta modular de la invención con plantas termo-eléctricas tiene las siguientes ventajas económicas. A partir de estimaciones recientes, una planta tradicional comercializa aproximadamente un 62,4 % de la energía que puede producir, mientras que el 37,6 % restante supone un coste necesario para operar la propia planta. Asociando la planta de la invención a la planta se permite el uso de aproximadamente un 7 % adicional para la producción de materias primas secundarias, ante todo metanol, y se puede usar un equilibrio de un 30 % de

energía para la producción de hidrógeno, también apto para sellado, además de como se ha descrito anteriormente, apto para su uso en la producción de metanol adicional, con una eficacia total que supera un 90 % y con la ventaja adicional de que dicho aumento no supone una desventaja sino que proporciona una gran reducción de la contaminación.

#### <u>Bibliografía</u>

40

50

10

[1] Struis, R.P.W.J. Stucki, S. y Widorn, M. (1996) A membrane reactor for methanol synthesis. J. Membrane Sci., 113: 93-100.

- [2] Rahimpour, M.R. y Ghader, S. (2004) Enhacement of CO conversion in a novel Pd-Ag membrane reactor for methanol synthesis. Chem. Eng. Proc., 43(9): 1181-1188.
  - [3] Struis, R.P.W.J. y Stucki, S. (2001) Verification of the membrane reactor for methanol synthesis. Appl. Catal. A: General, 216: 117-129.

[4] Chen, G. y Yuan, Q. (2004) Methanol synthesis from CO2 using a silicone rubber/ceramic composite membrane reactor, Sep. and Pur. Techn., 34, 227-237.

[5] Barbieri, G. Marigliano, G. Golemme, G. y Drioli, E. (2002) Simulation of CO2 hydrogenation with CH3OH removal en zeolite membrane reactor. Chem. Eng. J., 85(1): 53-59.

5 [6] Galluci, F. Paturzo, L. y Basile, A. (2004) An experimental study of CO2 hydrogenation into methanol involving a zeolite membrane reactor. Chem. Eng. Proc., 43: 1029-1033.

[7] S. Nair, Z. Lai, V. Nikolakis, G. Xomeritakis, G. Bonilla y M. Tsapatsis, Separation of close-boiling hydrocarbon mixtures by MFI and FAU membranes made by secondary growth, Microporous and Mesoporous Materials 48 (2001) 219.

10 [8] J. Coronas y J. Santamaria, Separations using zeolite membranes, Sep. Purif. Meth. 28 (1999) 127.

[9] Y. Morigami, M. Kondo, J. Abe, H, Kita, K. Okamoto, The first large-scale pervaporation plant using tubulartype module with zeolite A membrane, Sep. Purif. Technol. 25 (2001) 251.

[10] Caro J, Noack M, Kolsch P, Schafer R. Microp & Mesop Mater 2000, 38: 3-24.

#### REIVINDICACIONES

1. Una planta modular que comprende al menos un elemento vertical A, denominado torre de reacción, que comprende una pluralidad de secciones de tratamiento prefabricadas, dispuestas verticalmente y destinadas al tratamiento de gases de combustión industriales, comprendiendo dicha torre de forma secuencial:

5 - una primera sección para el tratamiento de partículas finas que consiste en polvos con un diámetro comprendido entre 100 y 0,01 μm y opcionalmente la retirada de metales pesados, en particular mercurio, y haluros, en particular cloruros y fluoruros:

- una segunda sección para el tratamiento de los contaminantes que contienen óxidos de azufre y opcionalmente hidrocarburos aromáticos;

10 - una tercera sección para el tratamiento de los contaminantes que contienen óxidos de nitrógeno y opcionalmente hidrocarburos aromáticos;

- una cuarta sección para la captura y purificación de dióxido de carbono; estando cada torre provista de un conducto principal central que la cruza en sentido axial, en el que los gases fluyen y entran por la parte inferior de la entrada (601) de gas de combustión, cruzan cada una de las secciones en las cuales se trata, y salen por la parte curata de conducto a entrada (601) de gas de combustión, cruzan cada una de las secciones en las cuales se trata, y salen por la

parte superior de la salida (602) de gas de combustión; estando a su vez cada sección provista de conductos de entrada y salida para la entrada de reactivos y la salida de los efluentes objeto de tratamiento en plantas complementarias o conductos para la salida de los productos finales; estando las cuatro secciones de cada torre dispuestas verticalmente de manera que la primera se encuentra debajo de la segunda, la segunda está debajo de la tercera y la tercera está debajo de la cuarta, y las secciones se pueden separar unas de otras y se conectan cada una a la anterior y a la siguiente gracias a medios de apertura y conexión sellados.

2. La planta de acuerdo con la reivindicación 1, que además comprende una sección para la producción de hidrógeno y una sección para la producción de metanol.

3. La planta de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende una torre individual que tiene la función de planta piloto.

4. Una planta de acuerdo con las reivindicaciones 1-2, que comprende una pluralidad de torres dispuestas en grupos o unidades de tres torres cada una, conectadas unas a otras por medio de un sistema (181) de distribución de humos.

5. Una planta de acuerdo con la reivindicación 4, que comprende 60 torres dispuestas en grupos o unidades de tres torres cada una, dispuestas en dos filas de diez estaciones que miran una a la otra.

- 30 6. Una planta de acuerdo con las reivindicaciones 1-5, en la que las torres se encuentran en una estructura portante prefabricada obtenida con bastidores erguidos (820), superficies de soporte (830) para las diferentes secciones de las torres y una placa de cimentación (821), generalmente de hormigón reforzado.
- 7. Un procedimiento integrado para tratar gas de combustión producido por medio de procedimientos industriales para llevar a cabo en la planta de acuerdo con las reivindicaciones 2-6, que comprende tres tipos de tratamientos,
  estando el primero relacionado con el tratamiento del gas de combustión, el segundo con la producción de hidrógeno, el tercero con la producción de metanol partiendo de CO<sub>2</sub>; estando el tratamiento basado en procedimientos de conversión química, adsorción, oxidación que se llevan a cabo sobre el gas de combustión, previamente tratado en un precipitador electrostático, en secciones de planta dispuestas en sentido vertical sobre la parte superior de la otra y provistas de un conducto central principal en el que se hace pasar el gas y en el que se
  retiran o capturan los contaminantes, por medio de procedimientos secos o húmedos, siendo dichas secciones como se muestra a continuación:

- la primera sección para el tratamiento de material particulado fino que consiste en polvo con un diámetro comprendido entre 100 μm y 0,01 μm, debido a que el polvo de tamaño grande ya se ha retirado por medio de precipitadores electrostáticos y por medio de filtros de mangas previamente en la entrada del gas de combustión en cada torre:

45 en cada

- la segunda sección para el tratamiento de los contaminantes que contienen óxidos de azufre y opcionalmente hidrocarburos aromáticos;

- la tercera sección para el tratamiento de los contaminantes que contienen óxidos de nitrógeno y opcionalmente hidrocarburos aromáticos;

50 - la cuarta sección para la captura de anhídrido carbónico.

DIAGRAMA DEL "SISTEMA CNT-ITM/AST DE EMISIONES CERO"







FIGURA 2 BLOQUE 1.1. LAVADO DE GAS DE COMBUSTIÓN

- 2.1. Primera sección de la torre de reacción tratamiento de partículas
- 2.2. Segunda sección de la torre de reacción desulfuración FGD
- 2.3. Tercera sección de la torre de reacción tratamiento de desnitrificación DeNox

## **BLOQUE 1.2. CAPTURA DE CO2**



## Figura 3.1 – Separación de CO2 con amina y separación térmica de la solución para separación de CO2 Figura 3.2 – separación de membrana de CO2

## **BLOQUE 1.3. PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO**





Figura 4.3 Producción de hidrógeno por medio de separación termoquímica de agua



BLOQUE 1.4. PRODUCCIÓN DE ETANOL

**FIGURA 5** 

Figura 5.2 Producción de metanol usando energía eléctrica para la producción de hidrógeno

Figura 5.3 Producción de metanol en los reactores de membrana por medio de reacción catalítica de hidrógeno y CO2



Figura 5.4 Diagrama de producción de metanol por medio de reactores de membrana a partir de hidrógeno y CO2

**TORRE DE REACCIÓN Y SUS CONFIGURACIONES** 



TORRE REACCIÓN ASTNONOX



Composiciones diferentes de torre de reacción basadas en los contaminantes retirados

601 - Entrada de gas de combustión a la torre de reacción

602 - Salida de gas de combustión de la torre de reacción tras el lavado y separación de CO<sub>2</sub>

6.2 - Torre formada por la sección 1 y 4 (retirada de metal y separación de CO2)

6.3 - Torre formada por la sección 1, 2 y 3 (retirada de metales, deSOx y deNOx)

6.4 - Torre formada por la sección 2 y 3 (deSOx y deNOx)

6.5 – Torre formada por la sección 4 y 4 (deSOx y separación de CO2)

## FIGURA 7 MÓDULO UNITARIO DE PLANTA



Figura 7.1



Figura 7.2



Figura 7.3

## Etapas de montaje de la planta





Figura 8.1 Diagrama de montaje de la planta de distribución de gas de combustión



## FIGURA 9 SECCIÓN 1 DE LA TORRE DE REACCIÓN



### SECCIÓN 1 DE LA TORRE DE REACCIÓN



Figura 10.1 Precipitador electrostático Sistema de electrodos

Figura 10.3 - Frontal del sistema rociador



Figura 10.4 - Vista desde arriba de sección 1 únicamente 2 haces de tubos y costado cerrado



Figura 10.5 - Vista de la sección 1 costado abierto con extracción de un haz de tubos con fines de reparación

## SECCIÓN 1 DE LA TORRE DEL REACTOR PARA RETIRADA DE MERCURIO



Figura 11.1 Vista en perspectiva del equipo de reactor de mercurio

1130



Figura 11.2 Tanques de reactor de mercurio y superficie de soporte



Figura 11.3 Cilindros cerámicos de reactor



Figura 11.4 Reactor de mercurio montado con costado en una posición concéntrica a la distancia de 5,00 cm desde el costado de la sección 1 y únicamente carente del cierre de costado superior para ser completo



FIGURA 12 SECCIÓN 2 DE LA TORRE DE REACCIÓN



Figura 12.2 Equipo de torre de reacción



## Figura 12.3

- Diagrama de planta de desulfuración
- 1221 Planta rociadora superior
- 1222 Lote de catalizador superior
- 1223 Planta rociadora media
- 1224 Lote de catalizador medio
- 1225 Planta rociadora inferior
- 1226 Lote de catalizador inferior





Figura 13.1 Sección 3 - Torre de reacción para deNOx

Figura 13.2 Equipo de la sección 3

- 1311 Partes de apertura del costado para acceder al equipo
- 1321 Planta rociadora superior
- 1322 Lote de catalizador superior
- 1323 Planta rociadora media
- 1324 Lotes de catalizadores medios
- 1325 Planta rociadora inferior
- 1326 Lotes de catalizadores inferiores



**FIGURA 14** SECCIÓN 4 - TORRE DE REACCIÓN

Figura 14.1

Reactor absorbente para captura de CO2 presente en el gas de combustión de la planta

Reactor con costado abierto para mostrar el equipo interno

Vista en perspectiva del equipo de la sección 4

- 140 Parte de apertura del costado para mantenimiento y/o reparaciones
- 141 Entrada de gas de combustión en sección 4
- 142 Salida de CO2 separado de la sección 4

143 - Salida de gas de emisiones 0 que consiste en nitrógeno y vapor a la temperatura de aproximadamente 20 ºC

- 144 Tanque de recogida que ha reaccionado para transferencia a separación
- 145 Intercambiador de calor para la separación de materia
- 146 Planta rociadora inferior para la distribución de reactivos
- 147 Separación de CO2 a partir del líquido de reacción
- 148 Planta rociadora superior para la distribución de reactivos

## SEPARACIÓN DE CO2 – EQUIPO DE MEMBRANA



### Figura 15

Diagrama de equipo de membrana para la separación de CO2 procedente del gas de combustión liberado por la sección 3 de la torre de reacción y que es la entrada de la sección 4 de la torre cuando se usan aminas para separar CO2. Si se usan módulos de membrana para la separación, la ruta de gas es la de la Figura 15.1 en la que el gas de combustión representa la alimentación (N2 + CO2) y la parte final del tratamiento viene representada por los efluentes del tercer módulo de membrana (3 pasos de los gases de combustión desde los módulos de membrana) : CO2 y N2.

### PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO POR MEDIO DE SEPARACIÓN TERMOQUÍMICA DE AGUA



Figura 16.1 - Diagrama de planta de AST para la separación termoquímica de agua



Figura 16.2 – Diagrama de planta JAEA (Agencia Atómica Japonesa) para la separación termoquímica de agua de la planta piloto para planta nuclear con ciclo de azufre-yodo

- 161 Precipitador electrostático de planta termoquímica
- 162 Horno para la combustión de partículas de carbón inquemadas
- 163 Planta de AST para el suministro de CO2 y O2 para el horno

164 – Planta de AST de ciclo de azufre-yodo modificada por el calor proporcionado por la planta termoeléctrica de polvo de carbón

165 – Intercambiador

#### y code hai or 장갑관 $4\mu_{e}/4\mu_{e}$ den de s 174 173 171 172 reactor de 82 membranas para producción Mezcla que no Salida CO2 + H2 de metanol ha reaccionado metanol Entrada CO2 + H síntesis objeto de circulación Diámetro del reactor 430 mm 50 bar Figura 17.1 176 175 Figura 17.2 177 Figura 17.3 -217 i - jaba

## PRODUCCIÓN DE METANOL CON REACTORES DE MEMBRANAS



Figura 17.1 – Reactor AST con síntesis de metanol de 82 membranas a partir de CO2 + 3H2 a 50 bar

171 – Zona de mezcla de H2 y CO2

172 – Zona de membrana y catalizador

173 - Recogida de metanol y suministro a almacenamiento

174 – Recogida de la parte que no ha reaccionado y suministro a recirculación

Figura 17.2 - Conjunto de placas espaciadoras para montaje de membrana y división de catalizador

Figura 17.3 – Haz de membranas cilíndricas y tubulares montadas

Figura 17.4 – Diagrama de reactor

# Módulo con 12 torres para una planta termoeléctrica de polvo de carbón supercrítica con potencia de 300-:-500 Mwel



Módulo con 60 torres para un planta termoeléctrica de polvo de carbón supercrítica con potencia de 1.320 Mwel



Figura 19.1: Planta: dimensiones de 120,00 x 14,00 metros igual a 1.680 m2 Figura 19.2: Frontal: la planta se desarrolla sobre nueve pisos para un volumen de 62.000 m3 Figura 19.3: Vista en perspectiva: la planta trata 4.800.000 m3/h de gas seco (scfm-seco) que corresponden a las emisiones de una planta termoeléctrica de polvo de carbón supercrítica con una potencia de 1.320 MWe.