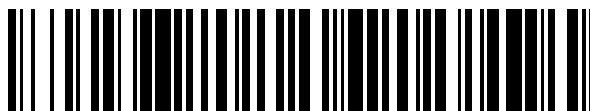


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 532 592**

51 Int. Cl.:

C01B 3/52 (2006.01)

C01B 3/56 (2006.01)

C01B 31/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.01.2007** **E 07250346 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.12.2014** **EP 1816103**

54 Título: **Un método y un aparato para tratar una mezcla gaseosa que comprende hidrógeno y dióxido de carbono**

30 Prioridad:

01.02.2006 US 345051

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

30.03.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

WHITE, VINCENT y
ALLAM, RODNEY JOHN

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 532 592 T3

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

DESCRIPCIÓN

Un método y un aparato para tratar una mezcla gaseosa que comprende hidrógeno y dióxido de carbono

La presente invención está relacionada con un método para tratar una mezcla gaseosa que comprende hidrógeno (H_2), dióxido de carbono (CO_2) y por lo menos un gas combustible seleccionado del grupo que consiste en ácido sulfhídrico (H_2S), monóxido de carbono (CO) y metano (CH_4). La invención se integra preferiblemente con centrales eléctricas de combustibles fósiles para reducir o eliminar la emisión de CO_2 y otros contaminantes atmosféricos. El principal combustible de interés es el carbón aunque la invención tiene aplicación en la generación de energía a partir de otros combustibles, tales como betún, coque de petróleo y gas natural.

Existe la urgente necesidad de desarrollar unos métodos mejorados para una eficiente generación de energía a partir de combustibles fósiles, incluidos los combustibles carbonosos e hidrocarbonosos, y el combustible de biomasa, con emisión virtualmente nula de contaminantes atmosféricos, particularmente de CO_2 . Hay tres técnicas básicas en el contexto de captura de CO_2 desde equipos de generación de energía que utilizan estos tipos de combustible:

- (a) descarbonación de precombustión;
- (b) eliminación de CO_2 de los gases de los conductos de humo tras la combustión; y
- (c) sistemas de combustión de oxicomcombustible.

La presente invención pertenece al campo de la descarbonación de precombustión. En la descarbonación de precombustión, el combustible reacciona con oxígeno puro (O_2) y se convierte mediante una reacción de oxidación parcial en una mezcla de gas de síntesis que consiste predominantemente en H_2 y CO . El CO puede ser convertido a H_2 y CO_2 por una reacción de conversión de cambio catalítico con agua (H_2O). El CO_2 y el H_2 se separan y el H_2 se quema en un sistema de generación de energía combinado de turbina de gas que produce energía eléctrica. El contenido de azufre del combustible, presente como H_2S que sigue a la etapa de conversión de cambio, debe ser separado del CO_2 para su eliminación y no ser descargado a la atmósfera como H_2S o SO_2 . De este modo, el CO_2 y el H_2S deben separarse del H_2 antes de la combustión. El CO_2 se comprime usualmente a la presión de la línea de tuberías (de 100 bar (10 MPa) a 250 bar (25 MPa)) para la transferencia a un lugar de almacenamiento.

Unos estudios anteriores han mostrado que la descarburización de precombustión puede aplicarse para la generación de energía a partir de carbón con captura de CO_2 , lo que lleva a unos rendimientos de generación de energía aproximadamente del 36 % al 40 % basados en el valor más bajo de calentamiento ("*LHV*", del inglés *lower heating value*) del combustible.

El gas H_2 puede producirse de combustibles carbonosos o hidrocarbonosos (tal como coque de petróleo, betún, gas natural y, en particular, carbón) utilizando tecnología de oxidación parcial para convertir inicialmente el combustible, por reacción con O_2 a temperatura alta, en una mezcla de gas de síntesis crudo que comprende H_2 , CO , CO_2 , H_2O , H_2S , sulfuro de carbonilo (COS), sulfuro de carbono (CS_2), CH_4 y otras impurezas menores.

El gas crudo de síntesis usualmente se enfría y, particularmente cuando se gasifica carbón, se elimina del mismo cualquier ceniza. Las etapas de enfriamiento y de retirada de ceniza pueden ser llevadas a cabo simultáneamente mediante lavado del gas con agua.

Como alternativa, el gas puede ser enfriado en un intercambiador de calor y recuperarse el calor para producir, por ejemplo, vapor de agua a alta presión. El grueso de la ceniza, en este caso, se elimina en un estado fundido desde el gasificador y la ceniza restante flotante se elimina mediante filtración tras la recuperación de calor. De cualquier manera, el gas enfriado resultante se pasa entonces usualmente a través de un catalizador de cambio tolerante al azufre (posiblemente en un sistema multietapa con refrigeración multietapa o con un reactor de única etapa con enfriamiento interno) para convertir el CO con vapor de agua a H_2 y CO_2 . El COS y el CS_2 son convertidos simultáneamente a H_2S y CO_2 .

La tecnología actual se utilizaría entonces para separar selectivamente el H_2S y el CO_2 del H_2 , usualmente haciendo pasar el gas a un proceso de absorción de disolvente físico tal como SelexolTM o Rectisol®. Estos dos procesos son caros y requieren un significativo consumo de instalaciones durante su funcionamiento.

Los inventores han descubierto que la separación no selectiva de H_2S y CO_2 del H_2 proporciona ventajas sobre las tecnologías existentes de separación selectiva, particularmente cuando el proceso se integra con una turbina de gas para la producción de electricidad.

La patente europea EP-A-0262894 (Lerneretal; publicada el 6 de abril de 1988) describe un proceso para la coproducción de corrientes enriquecidas de productos separados de CO_2 y H_2 a partir de, por ejemplo, los efluentes de un horno de reformación de metano con vapor de agua. Para la separación se utiliza una unidad de absorción por cambio de presión ("*PSA*", del inglés *pressure swing absorption*) que produce una corriente primaria de hidrógeno enriquecido que puede ser licuada. La corriente de purga desde la *PSA* de H_2 , que comprende CO_2 y gases

combustibles, que incluyen CO, CH₄ y H₂, se lleva a una combustión para dar CO₂ y para producir electricidad, que puede utilizarse, por ejemplo, en la licuación del H₂. La purga de PSA de H₂ se lleva a una combustión en presencia de oxígeno puro o enriquecido en un motor de combustión interna, turbina de gas u otro dispositivo de combustión que pueda ser utilizado para generar energía. El gas de escape de la cámara de combustión típicamente se enfría, condensando el vapor de agua que subsiguientemente se retira y, preferiblemente, una porción del gas de escape se recicla como alimentación a la cámara de combustión para controlar la temperatura máxima lograda en la cámara de combustión. Se describe además que la recuperación de calor desechado del escape de la combustión puede utilizarse para crear vapor de agua. La patente europea EP-A-0262894 ejemplifica el uso de un motor de combustión interna para realizar la combustión del gas de purga de PSA.

Un objetivo de las realizaciones preferidas de la presente invención es proporcionar un método mejorado de alto rendimiento a menor coste para separar gases de síntesis derivados de la oxidación o reformación parciales de combustibles carbonosos o hidrocarbonosos o de biomasa en gases de H₂ puro y CO₂ puro y, en algunas realizaciones, una corriente separada que contiene azufre del combustible primario.

Para generar energía puede utilizarse un sistema de ciclo integrado combinado de gasificación ("IGCC", del inglés *integrated gasification combined cycle*), tal como energía eléctrica, a partir de un combustible carbonoso tal como el carbón. El combustible se gasifica para producir una mezcla de gas de síntesis de CO y H₂ que se convierte en una reacción de cambio catalítico, en presencia de H₂O, para producir H₂ y CO₂. El azufre presente en el combustible se convierte a H₂S más unas cantidades menores de COS y CS₂. Después de la separación del CO₂ y, si está presente, el H₂S, el H₂ se utiliza como un combustible en una turbina de gas para generar energía. En la técnica se sabe cómo recuperar calor del escape de turbina de gas para precalentar agua de alimentación de caldera para una caldera de oxcombustible en una central eléctrica de carbón.

Un objetivo adicional de las realizaciones preferidas de la presente invención es mejorar el rendimiento no sólo de una caldera que quema oxcombustible sino también de un sistema de IGCC de tal manera que, cuando se integran juntos en un sistema combinado, el rendimiento total del sistema combinado se mejora al proporcionar una integración adicional de calor entre las partes que componen el sistema combinado.

Un sistema convencional de combustión de oxcombustible utiliza una recirculación de gas caliente de conductos de humos, típicamente a una temperatura de 300° C a 350° C. Además, la cantidad de gas neto producido, de conductos de humos, se reduce en comparación a una caldera convencional de central eléctrica debido a la ausencia de nitrógeno y argón en el sistema de caldera excepto por las fugas en la entrada de aire y el nitrógeno/argón en el suministro de oxígeno. Estos dos efectos reducen la cantidad de calor de grado bajo disponible para el calentamiento de condensado antes de la desaireación y del calentamiento del agua de alimentación de caldera tras el bombeo de condensado a la presión de entrega de vapor de agua. Se ha propuesto utilizar una compresión adiabática para los compresores de aire de la planta de oxígeno y para el compresor de CO₂, para permitir al aire comprimido caliente y al CO₂ transferir calor al condensado y al de agua de alimentación de caldera ("Oxy-Combustion Processes For CO₂ Capture From Advanced Supercritical PF and NGCC Power Plants", Dillon et al; Proceeding en la 7ª Conferencia Internacional de Greenhouse Gas Control Technologies; septiembre de 2004; Vancouver, Canadá). Esto todavía deja un déficit que debe compensarse utilizando vapor de agua a presión intermedia sangrado del ciclo de energía de vapor de agua o de algunos otros medios.

Un objeto de las realizaciones preferidas de la invención es proporcionar unos medios adicionales de precalentamiento de agua de alimentación de caldera y condensado mediante la combinación de sistemas de gasificación de carbón y de combustión de oxcombustible.

Uno de los métodos más extensamente utilizados para la gasificación de carbón es un método en el que se enfría bruscamente carbón parcialmente oxidado desde una temperatura de más de 1400° C a una temperatura, típicamente, de 240° C a 270° C por contacto directo con agua. El gas se enfría bruscamente en una sección en el fondo del gasificador y este no sólo enfría el gas sino que quita el grueso de la ceniza del carbón. El gas se depura luego para limpiarlo y enfriarlo aún más. El agua precalentada puede utilizarse para aumentar el contenido de agua del gas enfriado bruscamente que puede estar en el intervalo de 60 - 80 % en volumen a una presión típica de funcionamiento de 60 bar (6 MPa). El alto contenido de agua, con máximo precalentamiento del agua de enfriamiento brusco, favorece la conversión de cambio del CO y el vapor de agua a CO₂ y H₂ con máxima conversión y mínimo aumento de temperatura.

Un objeto de las realizaciones preferidas de esta invención es utilizar un gasificador a su máxima presión posible con carbón y con agua precalentada de enfriamiento brusco a una temperatura máxima, típicamente a menos de 20° C de su punto de ebullición, para asegurar preferiblemente la mejor conversión de CO en H₂ en el reactor de cambio con un mínimo aumento de temperatura.

Un objeto de las realizaciones preferidas de la presente invención es aumentar la recuperación a partir de energía del sistema de descenso de presión mediante la maximización del precalentamiento de agua de enfriamiento brusco y la presión de funcionamiento.

La maximización del calentamiento del agua de enfriamiento brusco da una cantidad máxima de vapor de agua presente con el gas producto rico en H_2 desde la conversión de cambio. Esto, combinado con la maximización de la presión en el sistema, permite una maximización de la energía producida en una turbina de descenso de presión que sigue a la conversión de cambio. La presión de gas se reduce a un valor que, al permitir la pérdida de presión en el sistema aguas abajo, da una presión adecuada para que el gas rico en H_2 sea utilizado como combustible en una turbina de gas tras la retirada de CO_2 y H_2S . El uso de una turbina de energía tras el cambio de CO permite que el calor liberado en la reacción exotérmica de cambio de CO sea convertido en energía con un rendimiento muy alto.

Un objeto adicional de unas realizaciones preferidas de la invención es permitir el uso de un sistema simple demostrado de gasificación de carbón de coste simple con enfriamiento brusco con agua integrado con una caldera de oxcombustible de modo que el contenido de vapor de agua en el gas de síntesis sea utilizado eficazmente para precalentar el agua de alimentación de caldera y el condensado de la caldera de oxcombustible y también para calentar el agua de enfriamiento brusco, que es condensado reciclado de la corriente enfriada de H_2 más CO_2 .

Según un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un método para tratar una mezcla gaseosa que comprende H_2 , CO_2 y por lo menos un gas combustible seleccionado del grupo que consiste en H_2S , CO y CH_4 , el método comprende:

separar H_2 de la mezcla gaseosa mediante un proceso de adsorción por cambio de presión (PSA, del inglés *pressure swing adsorption*) para producir un gas separado de H_2 y un gas crudo de CO_2 que comprende el gas o gases combustibles;

realizar la combustión de por lo menos una porción del gas o gases combustibles en por lo menos una porción del gas crudo de CO_2 en presencia O_2 para producir calor y un gas producto de CO_2 que comprende productos de combustión del gas o gases combustibles;

recuperar por lo menos una porción del calor de por lo menos una porción del gas producto de CO_2 por intercambio indirecto de calor con por lo menos una porción del gas separado de H_2 o un gas derivado del mismo para producir gas calentado que contiene H_2 y gas producto de CO_2 enfriado; y
alimentar por lo menos una porción de dicho gas calentado que contiene H_2 como combustible para una turbina de gas para la producción de energía.

El presente método tiene aplicación en el tratamiento de cualquier mezcla gaseosa que comprenda H_2 , CO_2 y por lo menos un gas combustible seleccionado de CO, H_2S y CH_4 . Sin embargo, el método tiene aplicación particular en el tratamiento de una mezcla gaseosa que se origina de la oxidación (o reformación) parcial de un combustible carbonoso o hidrocarbonoso o un combustible de biomasa. En estas realizaciones, la composición del gas crudo de CO_2 dependerá de varios factores, incluido el combustible utilizado, las condiciones para la oxidación parcial y la eficacia de la separación.

Si hay presente CO como un gas combustible en el gas crudo de CO_2 , entonces el gas producto de CO_2 comprende además CO_2 como un producto de combustión. Si hay presentes CH_4 como un gas combustible en el gas crudo de CO_2 , entonces el gas producto de CO_2 comprende H_2O y además CO_2 como productos de combustión. Si hay presente H_2S como un gas combustible en el gas crudo de CO_2 , entonces el gas producto de CO_2 comprende SO_2 y H_2O como productos de combustión. Además, si la separación no es completamente eficaz, entonces parte del H_2 (que también es combustible) también estará presente en el gas crudo de CO_2 . Si hay presente H_2 en el gas crudo de CO_2 , entonces el gas producto de CO_2 comprende H_2O como un producto de combustión.

La etapa de combustión del método genera calor, por lo menos una porción del mismo se recupera por intercambio indirecto de calor con por lo menos una porción del H_2 separado o un gas derivado del mismo. El gas producto de CO_2 se utiliza, por lo tanto, como un medio de transferencia de calor. El gas producto de CO_2 tiene usualmente una presión baja, por ejemplo, de 1 bar (0,1 MPa) a 2 bar (0,2 MPa), y, típicamente, aproximadamente 1,3 bar (0,13 MPa). Usualmente, el gas producto de CO_2 consiste esencialmente en CO_2 y H_2O , típicamente juntos con exceso residual de O_2 y, si el combustible contenía azufre, SO_2/SO_3 .

El método se integra con un proceso para generación de energía utilizando una turbina de gas y, en particular, el método se integra preferiblemente con un sistema de ciclo combinado de turbina de gas. El método comprende además alimentar por lo menos una porción del gas calentado que contiene H_2 como combustible para una turbina de gas para la producción de energía. La energía generada por la turbina de gas puede ser aumentada (y puede reducirse el nivel de emisiones de NO_x de la turbina de gas) mediante la introducción de nitrógeno (N_2) o H_2O en el gas combustible de la turbina. En tales realizaciones, el método puede comprender además:

introducir por lo menos un fluido diluyente seleccionado del grupo que consiste en N_2 y H_2O al gas de H_2 separado para producir gas que contiene H_2 ; y
utilizar el gas que contiene H_2 para la recuperación de calor. Por ejemplo, la cantidad de N_2 introducido se determina cuidadosamente para controlar los niveles de emisión de NO_x y producir la máxima salida de energía de la turbina de gas. Típicamente, se añade suficiente N_2 al gas separado de H_2 para producir una corriente de gas combustible de turbina que contenga del 40 % en volumen al 60 % en volumen de N_2 .

La mezcla gaseosa se trata no selectivamente para separar el gas crudo de CO_2 del H_2 impuro. El H_2 podría separarse de la mezcla gaseosa mediante un proceso de depuración con amina, por ejemplo, en una unidad de MDEA, o mediante un proceso similar de absorción química o física. En tales procesos basados en disolvente, se absorbería CO_2 y H_2S , junto con cantidades sólo menores de otros componentes gaseosos (por ejemplo, H_2 ; componentes inflamables tales como CO y CH_4 ; e impurezas menores), por el disolvente químico o físico. Sin embargo, el grueso del carbón que contiene componentes inflamables (por ejemplo, CO y CH_4) se quedaría en el gas separado de H_2 que es un gas rico en H_2 . La combustión de este gas separado de H_2 en una turbina de gas tendría como resultado la emisión no deseada de CO_2 , derivado del carbón que contiene componentes inflamables. Por lo tanto, el carbón que contiene componentes inflamables sería separado idealmente del gas de H_2 con el CO_2 y el H_2S , dejando substancialmente gas separado puro de H_2 .

el H_2 se separa de la mezcla gaseosa mediante un proceso de adsorción por cambio de presión ("PSA"), utilizando típicamente un sistema de PSA, tal como un sistema de adsorción por cambio de presión multi-lecho. La PSA es típicamente capaz de lograr una recuperación de hidrógeno del 85 % molar al 90 % molar, con aproximadamente el 99,999 % de pureza molar. El gas crudo de CO_2 contiene algo de H_2 no recuperado y también puede contener CH_4 y CO . Si hay presente H_2S en el gas crudo de CO_2 , puede proporcionar una considerable proporción de la energía total de combustión de la mezcla gaseosa alimentada al sistema de PSA. Esto es particularmente verdad en las realizaciones que utilizan combustible que tiene un contenido alto de azufre, tal como coque de petróleo con un 6 % en peso de azufre.

Para permitir el uso del simple proceso de bajo coste de PSA para la separación no selectiva, en unas realizaciones preferidas, el contenido de calor en la corriente de gas de desecho a baja presión de PSA se utiliza de una manera eficaz en un sistema aguas abajo de generación de energía de ciclo combinado de turbina de gas. Además, el CO_2 y el compuesto de azufre se separan selectivamente de esta corriente de desecho de gas para una eliminación separada. Estos dos objetivos pueden lograrse mediante la combustión del gas de desecho con un exceso de O_2 puro, en cuyo caso los productos de combustión serán H_2O , CO_2 , SO_2 , SO_3 y exceso de O_2 . La combustión de oxcombustible puede tener lugar en un único ciclo o con recirculación de gas enfriado de conductos de humos para moderar la temperatura de combustión. El CO_2 puede secarse y comprimirse a la presión de la línea de tuberías. El SO_2 y el exceso de O_2 pueden retirarse del CO_2 mediante procesos aplicados durante la secuencia de compresión.

El calor liberado por la combustión de oxcombustible de la corriente de gas de desecho de PSA a baja presión se utiliza preferiblemente para calentar el gas combustible de turbina de gas a la temperatura máxima admisible. El N_2 puede mezclarse con gas separado de H_2 para reducir la temperatura de combustión de la turbina de gas (y de este modo los niveles de emisión de NO_x desde la turbina de gas) y aumentar la producción de energía de la turbina de gas. De esta manera, el grueso de la energía térmica de combustión en el gas de desecho de PSA se utiliza como energía primaria en la turbina de gas con el mismo rendimiento total que el calor de la combustión del combustible de H_2 . En unas realizaciones en las que una unidad de separación de aire ("ASU", del inglés *air separation unit*) proporciona oxígeno para un gasificador y la combustión de oxcombustible, dicho N_2 puede ser coproducido por la ASU.

El sistema de PSA multi-lecho puede funcionar en un intervalo de presiones de 10 bar (1 MPa) a 100 bar (10 MPa), y, preferiblemente, en el intervalo de 25 bar (2,5 MPa) a 35 bar (3,5 MPa), cuando el H_2 separado se utiliza como combustible para una turbina de gas industrial. Si se necesita H_2 para tratamiento con hidrógeno de fracciones de petróleo, la presión de funcionamiento debe ser tan alta como sea posible para reducir o eliminar la tarea de compresión de H_2 . Este requisito de alta presión también se aplicaría si se necesitara H_2 para futuros requisitos de abastecimiento de combustible de vehículos.

El gas o gases combustibles en el gas crudo de CO_2 pueden someterse a combustión en cualquier proceso adecuado de combustión. Preferiblemente, sin embargo, el gas o gases combustibles en el gas crudo de CO_2 se someten a combustión en un proceso de combustión de oxcombustible utilizando un exceso de gas oxidante que consiste esencialmente en O_2 y, opcionalmente, gas producto de CO_2 reciclado. Si la mezcla gaseosa se produce a partir de un combustible carbonoso, tal como carbón, el gas producto de CO_2 comprendería además CO_2 , H_2O , SO_2 y SO_3 junto con algún exceso de O_2 de combustión.

Un combustible seleccionado del grupo que consiste en combustible carbonoso, combustible hidrocarbonoso y combustible de biomasa puede someterse a combustión en el proceso de combustión de oxcombustible. El gas o gases combustibles en el gas crudo de CO_2 se utilizan entonces como "exceso de combustible" en la caldera de agua que quema oxcombustible. Un ejemplo de un proceso preferido de combustión de oxcombustible es una caldera de agua que quema carbón pulverizado en una central eléctrica. De este modo, en unas realizaciones preferidas, una mezcla gaseosa que surge del tratamiento de un combustible primario, tal como combustible carbonoso, combustible hidrocarbonoso o combustible de biomasa por un proceso como oxidación o reformación parciales, si se somete a un proceso de separación para separar substancialmente H_2 puro, proporcionaría una corriente cruda de CO_2 que contiene además H_2S , CO y CH_4 que puede someterse a combustión como una corriente adicional de quemado de gas combustible en una caldera que quema carbón pulverizado en una central eléctrica. Si la caldera ha sido convertida para quemar oxcombustible, se capturarían los productos de combustión CO_2 y SO_x para su eliminación.

El método tiene particular aplicación en las realizaciones en las que el proceso de combustión de oxcombustible es la combustión de combustible carbonoso, por ejemplo, carbón pulverizado, en una caldera de agua que produce vapor de agua para la expansión para generar energía. En estas realizaciones, el método puede comprender además:

precalentar agua de alimentación de caldera por intercambio indirecto de calor con la mezcla gaseosa para producir mezcla gaseosa enfriada y agua precalentada de alimentación de caldera; y
alimentar por lo menos una porción del agua precalentada de alimentación de caldera a la caldera de agua para producir vapor de agua para la generación de energía. El método, de este modo, puede integrarse además con un sistema de generación de energía de ciclo combinado. En las realizaciones preferidas, la mezcla gaseosa sigue al cambio de CO y la recuperación opcional de energía en una turbina de descenso de presión.

Las realizaciones preferidas comprenden una caldera de agua que quema oxcombustible que produce vapor de agua para la generación de energía, por ejemplo, como en una central eléctrica que quema carbón pulverizado, que integra un sistema IGCC que produce energía a partir de una turbina de gas. Tales realizaciones permiten una integración más eficiente de calor entre la caldera de agua que quema oxcombustible y el sistema IGCC, lo que tiene como resultado que se necesite menos vapor de agua para precalentar agua de alimentación de caldera y condensado en la central eléctrica que quema carbón pulverizado. Dependiendo de la producción de la turbina de gas con respecto a la caldera que quema carbón pulverizado, el escape de la turbina de gas puede utilizarse para precalentar agua de alimentación de caldera y también para producir vapor de agua a alta presión. No se necesitaría una turbina de vapor aparte y los equipos asociados. Todo el sistema de vapor de agua sería común al sistema de IGCC y a la caldera que quema carbón pulverizado. De ese modo puede conseguirse mayor rendimiento y se reducen los costes de capital.

La invención puede utilizarse con un reactor de oxidación parcial o un horno de reformación que produce gas de síntesis, integrado con un sistema IGCC. El CO en el gas de síntesis se convierte usualmente para producir H_2 y CO_2 por reacción con H_2O sobre un catalizador de conversión de cambio. El H_2 se separa del CO_2 y entonces se alimenta como combustible a la cámara de combustión en una turbina de gas para producir energía.

Un proceso integrado que comprende la combinación de IGCC basado en carbón con la combustión de carbón en una caldera de oxcombustible de carbón pulverizado aumenta significativamente el rendimiento global de la generación de energía en comparación con cualquiera de los mejores métodos actuales utilizados por separado. Además, el coste de capital del equipo de generación de energía con captura de CO_2 se reduce significativamente en comparación con cualquiera de los dos mejores métodos actuales utilizados por separado.

Una ventaja particular de la presente invención es que por lo menos una porción (y usualmente todo) de los posibles componentes de huella perjudicial se oxidará y se convertirá en formas solubles o inactivas que pueden retirarse aguas abajo, a menudo más fácilmente que los propios componentes de huella perjudicial.

El gas producto de CO_2 puede comprender varios contaminantes. La identidad y la cantidad de los contaminantes dependen de la naturaleza del combustible utilizado para producir la mezcla gaseosa, de las condiciones de la etapa de combustión y de la eficacia de la separación. Por ejemplo, el uso de carbón como un combustible produce H_2S que, cuando se somete a combustión, produce SO_2 y SO_3 (o " SO_x "). El exceso de O_2 en la etapa de combustión podría tener como resultado O_2 como contaminante. Además, N_2 y Ar, originados como impurezas en el O_2 utilizado en la combustión, también podrían estar presente como contaminantes en el gas producto de CO_2 . Sin embargo, una ventaja del uso de un proceso de combustión de oxcombustible es que el N_2 y el Ar son eliminados en gran parte del proceso excepto las cantidades presentes con la alimentación de O_2 y también como resultado del aire que se filtra al proceso. Los componentes de N_2 y de Ar se llaman componentes "inertes".

Cuando el gas producto CO_2 comprende uno o más contaminantes seleccionados del grupo que consiste en SO_2 ,

SO_3 y NO_x , el método puede comprender además la retirada de por lo menos una porción de los contaminantes del gas producto de CO_2 , mediante:

lavar gas producto de CO_2 con agua para producir gas producto enfriado de CO_2 , libre de SO_3 ;
mantener el gas producto enfriado de CO_2 , libre de SO_3 , a presiones elevadas en presencia de O_2 y el agua y, cuando hay que retirar SO_2 , NO_x , durante un tiempo suficiente para convertir el SO_2 en ácido sulfúrico y/o NO_x en ácido nítrico; y
separar el ácido sulfúrico y/o ácido nítrico del gas producto enfriado de CO_2 , libre de SO_3 , para producir gas de CO_2 , libre de SO_x , pobre en NO_x .

El término "libre" en el contexto de "libre de SO_3 " o "libre de SO_x " significa que se ha retirado por lo menos substancialmente todo (y esencialmente todo o preferiblemente todo) el SO_3 o el SO_x .

Por lo menos una porción del gas de CO_2 , libre de SO_x , pobre en NO_x , entonces puede ser secado, ser purificado para eliminar componentes "inertes" en caso necesario, y ser comprimido a una presión de la línea de tuberías de 80 bar (8 MPa) a 250 bar (25 MPa).

Típicamente, se retira por lo menos substancialmente todo (y usualmente todo) el contaminante SO_x y el grueso, usual y aproximadamente el 90 %, del NO_x .

El gas producto de CO_2 se produce usualmente a una presión de 1 bar (0,1 MPa) a 2 bar (0,2 MPa), por ejemplo, típicamente 1,3 bar (0,13 MPa), y puede comprimirse a la presión elevada. La presión elevada es usualmente por lo menos aproximadamente 3 bar (0,3 MPa) y preferiblemente de 10 bar (1 MPa) a 50 bar (5 MPa). En las realizaciones preferidas, la retirada del SO_2 y el NO_x tiene lugar en unas fases dentro de un tren de compresión de CO_2 , en el que el gas ha sido enfriado en el enfriador intermedio o posterior del compresor. Por lo menos una porción de la compresión es preferiblemente adiabática.

El SO_2 se retira a medida que se retira H_2SO_4 y NO_2 como HNO_3 con tal de que haya tiempo suficiente de contacto entre los componentes gaseosos y el agua líquida después de la elevación de la presión del gas producto de CO_2 . El tiempo de contacto (o "detención") determina el grado de conversión de SO_2 a H_2O y de NO_x a HNO_3 . Un tiempo de "detención" total de no más de 60 segundos es usualmente suficiente para la conversión máxima de SO_2/NO_x .

Los dispositivos de contacto gas/líquido a contracorriente, tales como columnas o torres de depuración, permiten una mezcla cercana del agua con el SO_x y entonces con NO_2 para retirar continuamente estos componentes del gas, permitiendo de ese modo que las reacciones continúen hasta que se ha retirado por lo menos substancialmente todo el SO_3 , junto con el grueso de NO_x . Tales dispositivos son adecuados para proporcionar el tiempo de contacto necesario para las conversiones. No se formará HNO_2 ni HNO_3 hasta que se haya consumido todo el SO_2 .

El O_2 necesario para las conversiones puede añadirse, aunque usualmente en cualquier caso hay presente una cantidad de O_2 en el CO_2 , por ejemplo, de un exceso de O_2 utilizado en un proceso de combustión de oxícombustible. Usualmente hay agua presente en el CO_2 , por ejemplo, producida en el proceso de combustión. En todo caso, durante el lavado se añadirá agua.

El gas producto de CO_2 se lava usualmente para retirar el SO_3 en un dispositivo de contacto gas/líquido a contracorriente, tal como un depurador. El gas producto enfriado de CO_2 , libre de SO_3 , se lava usualmente con agua en por lo menos un dispositivo adicional de contacto gas/líquido a contracorriente para producir gas de CO_2 , libre de SO_x , pobre en NO_x , y una solución acuosa de ácido sulfúrico y/o una solución acuosa de ácido nítrico. Las soluciones acuosas ácidas usualmente están diluidas. Por lo menos una porción de cada solución acuosa se recicla preferiblemente hacia cada respectivo dispositivo de contacto gas/líquido. Cuando el dispositivo de contacto es una columna o torre de depuración, la disolución se recicla a la parte superior de la columna o la torre. Las porciones de la recirculación de cada disolución acuosa usualmente se bombean a presiones más altas para producir disoluciones bombeadas que luego son enfriadas antes de reciclar.

En unas realizaciones preferidas en las que gas producto enfriado de CO_2 , libre de SO_3 comprende SO_2 y NO_x , el método comprende convertir SO_2 en ácido sulfúrico a una primera presión elevada y convertir NO_x en ácido nítrico a una segunda presión elevada que es más alta que la primera presión elevada. Una porción del NO_x puede convertirse a ácido nítrico a la primera presión elevada. Por ejemplo, si la concentración de alimentación de SO_2 es lo suficientemente baja, podría haber más ácido nítrico que ácido sulfúrico producido a la primera presión elevada.

De este modo, en las realizaciones preferidas, el método comprende usualmente:

- lavar gas producto de CO_2 con agua en un dispositivo de contacto gas/líquido a contracorriente para producir gas producto enfriado de CO_2 , libre de SO_3 ;
- comprimir por lo menos una porción del gas producto enfriado de CO_2 , libre de SO_3 , a la primera presión elevada;
- lavar gas producto de CO_3 , libre de SO_3 , con agua a la primera presión elevada en un primer dispositivo adicional de contacto gas/líquido a contracorriente para producir gas de CO_2 , libre de SO_x y una solución acuosa de ácido sulfúrico;
- comprimir por lo menos una porción del gas de dióxido de carbono, libre de SO_x , a la segunda presión elevada; y
- lavar por lo menos una porción del gas de dióxido de carbono, libre de SO_x , con agua a la segunda presión elevada en un segundo dispositivo adicional de contacto gas/líquido a contracorriente para producir gas de dióxido de carbono, libre de SO_x , pobre en NO_x , y una solución acuosa de ácido nítrico. Por lo menos una porción de la solución acuosa de ácido sulfúrico se recicla usualmente al primer dispositivo de contacto gas/líquido, opcionalmente después de bombear y/o enfriar. Por lo menos una porción de la solución acuosa de ácido nítrico se recicla usualmente al segundo dispositivo de contacto gas/líquido, opcionalmente después de bombear y/o enfriar. Puede hacerse reaccionar el ácido nítrico para producir NO y NO_2 que puede reciclarse en unas realizaciones en las que los niveles de NO_x en el gas crudo de CO_2 son bajos o ausentes.

La primera presión elevada es usualmente de 10 bar (1 MPa) a 20 bar (2 MPa) y preferiblemente es aproximadamente 15 bar (1,5 MPa). Cuando el gas producto enfriado de CO₂, libre de SO₃, se comprime a la primera presión elevada, tal compresión es preferiblemente adiabática, usualmente con recuperación de calor para el sistema de generación de energía.

La segunda presión elevada es usualmente de 25 bar (2,5 MPa) a 35 bar (3,5 MPa) y preferiblemente es aproximadamente 30 bar (3,5 MPa).

El tiempo de contacto del gas pertinente de CO₂ con agua en los dispositivos de contacto gas/líquidos se conoce como el tiempo de residencia. El gas producto de CO₂, libre de SO₃, tiene preferiblemente un tiempo de residencia en el primer dispositivo adicional de contacto gas/líquido de 2 segundos a 20 segundos. El gas de CO₂, libre de SO_x, tiene preferiblemente un tiempo de residencia en el segundo dispositivo adicional de contacto gas/líquido de 2 segundos a 20 segundos.

Una de las ventajas de las realizaciones preferidas de la presente invención es que el método trabaja con concentraciones de NO_x tan bajas como 300 ppm. La concentración de NO_x en el gas producto de CO₂ es preferiblemente de 300 ppm a 10000 ppm. En las realizaciones en las que el gas producto de CO₂ no comprende NO_x como contaminante, el método comprende además añadir al CO₂ por lo menos la cantidad mínima de NO_x necesaria para convertir dicho SO₂ al ácido sulfúrico. En esas realizaciones, la cantidad de NO_x añadida es preferiblemente de 300 ppm a 10000 ppm.

El HNO₃ separado del gas producto de CO₂ puede ser convertido entonces a NO y NO₂ y reciclarse de nuevo al sistema.

La temperatura a la que se mantiene el gas producto de CO₂ a dichas presiones elevadas para convertir SO₂ en ácido sulfúrico y/o NO_x en ácido nítrico son usualmente no más que aproximadamente 80° C y preferiblemente no más de aproximadamente 50° C. En las realizaciones preferidas, la temperatura no es menor de aproximadamente 0° C y preferiblemente es de 0° C a 50° C. Más preferiblemente, la temperatura está cerca de la ambiente, por ejemplo, aproximadamente 30° C.

El gas de CO₂, libre de SO_x, pobre en NO_x, (o el gas producto de CO₂ si no hay que retirar SO_x/NO_x) puede ser almacenado entonces en formaciones geológicas o ser utilizado en recuperación mejorada de petróleo. En las realizaciones preferidas, el gas se seca en un secador desecante, y luego se enfría a una temperatura cercana a su punto triple en el que las "sustancias inertes" tales como O₂, N₂ y Ar, se retiran en la fase de gas. Este proceso permite minimizar la pérdida de CO₂ con la corriente de gas inerte al fijar la presión de gas de alimentación en un nivel alto apropiado en el intervalo de 20 bar (2 MPa) a 40 bar (4 MPa). Un proceso adecuado de retirada de "inertes" se describe en un documento titulado "Oxyfuel conversion of heaters and boilers for CO₂ capture" (Wilkinson et al; Second National Conference on Carbon Sequestration; del 5 al 8 de mayo de 2003; Washington, DC), cuya descripción se incorpora en esta memoria por referencia. Este proceso lleva a purezas de CO₂ del 95 % molar al 98 % molar y recuperaciones de CO₂ del 90 % molar al 95 % molar.

Si es necesario retirar el exceso de O₂ del gas de CO₂, libre de SO_x, pobre en NO_x (por ejemplo, si el CO₂ se va a utilizar para la recuperación mejorada de petróleo), entonces el CO₂ comprimido puede mezclarse con una cantidad adecuada de H₂ y pasarse por encima de un catalizador de platino o de paladio para convertir el O₂ en H₂O. Esta etapa se llevará a cabo aguas abajo de las etapas de retirada de SO_x/NO_x e inmediatamente aguas arriba de la etapa de secado de CO₂. La conversión catalítica se llevará a cabo típicamente a una presión de 20 bar (2 MPa) a 40 bar (4 MPa).

Una realización adicional que implica separar CO₂ puro del gas effluente de la PSA implica utilizar la separación de "inertes" descrita en la referencia de Wilkinson y coger la corriente de gas de inertes (que consiste típicamente en aproximadamente el 25 % molar de CO_x, el 40 % molar de H₂, el 15 % molar de CO y el resto se compone de O₂, N₂ y Ar y que está típicamente a una presión de 20 bar (2 MPa) a 30 bar (3 MPa)) y procesar la corriente de gas para separar más H₂ recuperable. El gas se calienta primero a aproximadamente 300° C, se añade vapor, y el gas se pasa a través de un catalizador de cambio para convertir el CO y el agua en CO₂ y H₂. El gas rico en H₂ se pasa entonces a través de un segundo PSA, que separa una segunda cantidad de H₂ puro que deja una corriente de gas de desecho rica en CO₂ a baja presión que puede utilizarse para la combustión en un único ciclo con O₂ puro para producir calor para precalentar la alimentación a la turbina de gas.

Cuando el proceso de combustión de oxicombustible utiliza carbón como combustible, habrá mercurio presente en el gas producto de CO₂ basado en las composiciones típicas de carbón. Una ventaja adicional de estas realizaciones de la presente invención es que, como se produce ácido nítrico, también se eliminarán los compuestos de mercurio o mercurio elemental presentes en el gas producto de CO₂ porque el mercurio elemental en la fase de vapor se convertirá en nitrato mercúrico y los compuestos de mercurio reaccionan fácilmente con el ácido nítrico. Las concentraciones típicas de ácido nítrico en el proceso serán suficientes para retirar todo el mercurio de la corriente de CO₂, ya sea por reacción o disolución.

Mientras por lo menos una porción del gas que contiene H_2 se utiliza como combustible en la cámara de combustión de una turbina de gas, una porción del gas que contiene H_2 puede utilizarse para procesos químicos tales como tratamiento con hidrógeno o desulfuración de fracciones de petróleo y producción de amoníaco o puede licuarse para producir hidrógeno líquido.

El método preferiblemente comprende además producir calor y por lo menos una porción del H_2 en la mezcla gaseosa por la reacción del CO con H_2O en una reacción de conversión de cambio. La reacción de conversión de cambio usualmente es catalizada. Cuando la mezcla gaseosa comprende gases que contienen azufre, el catalizador de cambio debe ser tolerante al azufre. El COS y el CS_2 se convertirían simultáneamente a H_2S y CO_2 .

Por lo menos una porción del calor generado en la reacción de conversión de cambio de CO más H_2O puede utilizarse para precalentar agua de alimentación de caldera. La presión de la mezcla gaseosa puede reducirse con recuperación de energía en un expansor de gas caliente antes del enfriamiento con agua de alimentación de caldera.

Por lo menos una porción del CO puede producirse como una mezcla de gas de síntesis con H_2 por oxidación o reformación parciales de un combustible seleccionado del grupo que consiste en combustible carbonoso, combustible hidrocarbonoso y combustible de biomasa. Por ejemplo, un combustible hidrocarbonoso (por ejemplo, gas natural) puede oxidarse parcialmente en presencia de O_2 (por ejemplo, en el aire, O_2 puro u O_2 impuro) para producir el gas de síntesis. En este ejemplo, el gas de síntesis producido usualmente también comprende CH_4 .

En otro ejemplo, el combustible carbonoso (por ejemplo, carbón) puede ser gasificado para producir una mezcla de gas de síntesis que comprende CO y H_2 . La gasificación es exotérmica, y, de este modo, por lo menos una porción del calor generado preferiblemente se recupera. En la última realización, el método puede comprender además el enfriamiento brusco de la gasificación utilizando agua después de que el agua sea calentada por intercambio indirecto de calor contra la mezcla gaseosa. Por lo menos una porción del agua de enfriamiento brusco puede condensarse y separarse de la mezcla gaseosa antes del calentamiento. El método puede, de este modo, integrarse además con un sistema de IGCC.

En las realizaciones en las que se produce el CO como una mezcla de gas de síntesis con H_2 por la gasificación de combustible carbonoso, puede utilizarse un sistema de IGCC para producir el combustible para la turbina de gas, permitiendo de ese modo la integración adicional de calor. Una ventaja sería que el calor desechado de la turbina de gas pudiera utilizarse para precalentar agua de alimentación de caldera y condensado de una central eléctrica que quema carbón de combustible pulverizado de oxcombustible. En el sistema de recuperación de calor de escape de turbina de gas no sería necesario elevar vapor de agua o sería necesario elevar muy poco. No habría un sistema aparte de energía de turbina de vapor de agua provisto de turbina de gas.

En las realizaciones en las que la mezcla gaseosa se produce de la reacción de conversión de cambio a la mayor presión posible de producción de gas de síntesis, el método preferiblemente comprende además reducir la presión de la mezcla gaseosa a una presión que favorezca el uso de gas separado de H_2 o gas que contiene H_2 derivado del mismo en una turbina de gas. La mezcla gaseosa a presión reducida se utiliza usualmente para precalentar agua de alimentación de caldera por intercambio indirecto de calor antes de la separación.

En una realización preferida, el método comprende:

oxidar o reformar parcialmente un combustible seleccionado del grupo que consiste en combustible carbonoso, combustible hidrocarbonoso y combustible de biomasa, para producir gas de síntesis;
hacer reaccionar por lo menos una porción del CO en el gas de síntesis con H_2O en una reacción de conversión de cambio para producir una mezcla gaseosa que comprende H_2 , CO_2 y por lo menos un gas combustible seleccionado del grupo que consiste en H_2S , CO y CH_4 ;
separar H_2 de la mezcla gaseosa mediante un proceso de PSA para producir un gas separado de H_2 y un gas crudo de CO_2 que comprende el gas o gases combustibles;
realizar la combustión de por lo menos una porción del gas o gases combustibles en el gas crudo de CO_2 en un proceso de combustión de oxcombustible utilizando un exceso de gas oxidante que consiste esencialmente en O_2 y, opcionalmente, por lo menos un combustible seleccionado del grupo que consiste en combustible carbonoso, combustible hidrocarbonoso y combustible de biomasa, para producir calor y un gas producto de CO_2 que comprende productos de combustión del gas o gases combustibles;

reciclar una porción del gas producto de CO_2 como alimentación al proceso de combustión de oxcombustible;
recuperar por lo menos una porción del calor de por lo menos una porción del gas producto de CO_2 por intercambio indirecto de calor con por lo menos una porción del gas separado de H_2 , el gas separado de H_2 comprende opcionalmente por lo menos un gas adicional seleccionado del grupo que consiste en N_2 y H_2O , para producir gas combustible calentado de turbina de gas y producto enfriado de CO_2 ; y

alimentar gas combustible calentado de turbina a una turbina de gas para la generación de energía. El gas de síntesis se produce preferiblemente por la gasificación de carbón o por la oxidación (o reformación) parcial de gas natural.

La combinación de la descarbonación de precombustión y una central eléctrica de caldera de agua que quema carbón pulverizado tiene como resultado un aumento del rendimiento térmico del sistema combinado en comparación con el funcionamiento de los dos sistemas por separado, del 36 % al 40 % (LHV), y también puede tener como resultado un menor coste total de capital para el sistema combinado en comparación con los sistemas basados en oxicomcombustible solo o en un IGCC solo.

Unas características opcionales adicionales del primer aspecto de la presente invención son:

- realizar la combustión catalíticamente de algún producto H_2 en presencia de exceso de O_2 en el gas producto de CO_2 para retirar la exceso de O_2 ; y
- si la combustión del gas crudo de CO_2 no proporciona suficiente tarea de calentamiento dentro del organigrama de generación de gas de síntesis, utilizar gas natural como combustible adicional en la cámara de combustión para producir una tarea adicional de calentando. Una porción del gas de conductos de humos en la cámara de combustión puede ser reciclado a la cámara de combustión para controlar la temperatura dentro de la cámara de combustión.

Según un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un aparato para tratar una mezcla gaseosa que comprende H_2 , CO_2 y por lo menos un gas combustible seleccionado del grupo que consiste en H_2S , CO y CH_4 , el aparato comprende:

- un sistema de PSA para separar el H_2 de la mezcla gaseosa para producir un gas separado de H_2 y un gas crudo de CO_2 que comprende el gas o gases combustibles;
- un reactor de combustión para realizar la combustión de por lo menos una porción del gas o gases combustibles en por lo menos una porción del gas crudo de CO_2 en presencia de O_2 para producir calor y un gas producto de CO_2 que comprende productos de combustión del gas o gases combustibles;
- unos medios de conductos para alimentar por lo menos una porción del gas crudo de CO_2 desde el sistema de PSA al reactor de combustión;
- unos medios de intercambio de calor para proporcionar un intercambio indirecto de calor entre por lo menos una porción del gas producto de CO_2 y por lo menos una porción del gas separado de H_2 o un gas derivado del mismo para producir gas calentado que contiene H_2 y gas producto enfriado de CO_2 ;
- unos medios de conductos para alimentar por lo menos una porción del gas producto de CO_2 desde el reactor de combustión a los medios de intercambio de calor;
- unos medios de conductos para alimentar por lo menos una porción del gas separado de H_2 o un gas derivado del mismo desde el separador a los medios de intercambio de calor; una turbina de gas para producir energía; y
- unos medios de conductos para alimentar gas calentado que contiene H_2 como combustible desde los medios de intercambio de calor a la turbina de gas.

El aparato puede adaptarse y/o construirse para llevar a cabo cualquier combinación viable de las características preferidas del método tratado arriba.

Pueden utilizarse cualesquiera medios adecuados de intercambio de calor. Un ejemplo de unos medios adecuados de intercambio de calor es un intercambiador de calor, tal como un intercambiador de calor de placa-aleta. Otro ejemplo de medios adecuados de intercambio de calor son unas zonas de intercambio de calor dentro del reactor de combustión.

El aparato puede comprender además unos medios para introducir por lo menos un fluido diluyente seleccionado del grupo que consiste en N_2 y H_2O al gas separado de H_2 aguas arriba de los medios de intercambio de calor para producir gas que contiene H_2 . Unos medios adecuados pueden comprender unos medios adicionales de conductos y un empalme de conductos o colector en comunicación de fluidos con los medios de conductos que alimentan el gas separado de H_2 a los medios de intercambio de calor. El flujo del N_2 y/o el H_2O puede controlarse utilizando un controlador de flujo, tal como un sistema de válvulas.

El separador es un sistema de PSA tal como un aparato de adsorción por cambio presión multi-lecho.

El reactor de combustión es preferiblemente un reactor de combustión de oxicomcombustible. En tales realizaciones, el aparato comprende además:

- unos medios de conductos para alimentar un gas oxidante que consiste esencialmente en O_2 al reactor de combustión de oxicomcombustible; y el aparato comprende además, opcionalmente:
- unos medios de conductos para reciclar una porción del gas producto de CO_2 como alimentación al reactor de combustión de oxicomcombustible.

El reactor de combustión de oxcombustible es preferiblemente una caldera de agua abastecida con carbón pulverizado para producir vapor de agua para la expansión para generar energía. En estas realizaciones, el aparato puede comprender además:

- unos medios de intercambio de calor para proporcionar intercambio indirecto de calor entre la mezcla gaseosa y el agua de alimentación de caldera, produciendo de ese modo una mezcla gaseosa enfriada y agua precalentada de alimentación de caldera;
- unos medios de conductos para alimentar la mezcla gaseosa a los medios de intercambio de calor;
- unos medios de conductos para alimentar la mezcla gaseosa enfriada desde los medios de intercambio de calor al separador;
- unos medios de conductos para alimentar agua de alimentación de caldera a los medios de intercambio de calor; y
- unos medios de conductos para alimentar agua precalentada de alimentación de caldera desde los medios de intercambio de calor a la caldera de agua.

Por selección del tamaño de la turbina de gas y la caldera, es posible calentar la mayor parte del agua de alimentación de caldera necesaria por una caldera de oxcombustible, reduciendo de ese modo o incluso eliminando la necesidad para sangrar el vapor de agua de un sistema de turbina de vapor de agua de oxcombustible.

El aparato puede comprender además cualquier medio adecuado para la retirada de contaminantes del gas producto de CO₂. En el que se van a retirar uno o más contaminantes seleccionados del grupo que consiste en SO₂, SO₃ y NO_x, el aparato puede comprender además:

- un dispositivo de contacto gas/líquido a contracorriente para lavar dicho gas producto de CO₂ con agua para producir gas producto enfriado de CO₂, libre de SO₃;
- un compresor para elevar la presión del gas enfriado de CO₂, libre de SO₃;
- unos medios de conductos para alimentar gas producto enfriado de CO₂, libre de SO₃, desde el dispositivo de contacto gas/líquido al compresor;
- por lo menos un dispositivo adicional de contacto gas/líquido a contracorriente para lavar dicho gas producto de CO₂, libre de SO₃, con agua a presión elevada en presencia de O₂ y, cuando se va a eliminar SO₂, NO_x, durante un tiempo suficiente para convertir el SO₂ en ácido sulfúrico y/o el NO_x en ácido nítrico;
- unos medios de conductos para alimentar gas producto de CO₂, libre de SO₃, a presión elevada desde dicho compresor a cada respectivo dispositivo de contacto gas/líquido; y
- unos medios de conductos para reciclar solución acuosa de ácido sulfúrico y/o solución acuosa de ácido nítrico a cada respectivo dispositivo de contacto gas/líquido.

En las realizaciones preferidas, el aparato comprende:

- un dispositivo de contacto gas/líquido a contracorriente para lavar el gas producto de CO₂ con agua para producir gas producto enfriado de CO₂, libre de SO₃;
- un primer compresor para elevar la presión del gas enfriado de CO₂, libre de SO₃, a una primera presión elevada;
- unos medios de conductos para alimentar gas producto enfriado de CO₂, libre de SO₃, desde el dispositivo de contacto gas/líquido al primer compresor;
- un primer dispositivo adicional de contacto gas/líquido a contracorriente para lavar gas producto de CO₂, libre de SO₃, con agua a la primera presión elevada durante un tiempo suficiente para producir gas de CO₂, libre de SO_x y una solución acuosa de ácido sulfúrico;
- unos medios de conductos para alimentar el gas producto de CO₂, libre de SO₃, a la primera presión elevada desde el primer compresor al primer dispositivo adicional de contacto gas/líquido; y
- unos medios de conductos para reciclar solución acuosa de ácido sulfúrico a la primera columna adicional de contacto gas/líquido;
- un segundo compresor para comprimir por lo menos una porción del gas de CO₂, libre de SO_x, a una segunda presión elevada que es más alta que la primera presión elevada;
- un segundo dispositivo adicional de contacto gas/líquido a contracorriente para lavar gas de CO₂, libre de SO_x, con agua a la segunda presión elevada durante un tiempo suficiente para producir gas de CO₂, libre de SO_x, pobre en NO_x y una solución acuosa de ácido nítrico;
- unos medios de conductos para alimentar el gas producto de CO₂, libre de SO_x, a la segunda presión elevada desde el segundo compresor al segundo dispositivo adicional de contacto gas/líquido; y
- unos medios de conductos para reciclar solución acuosa de ácido nítrico al segundo dispositivo de contacto gas/líquido. En estas realizaciones, el primer y el segundo compresor pueden ser unas fases de un tren de compresión de CO₂.

Para producir H₂ en la mezcla gaseosa puede utilizarse cualquier aparato adecuado. Sin embargo, el aparato comprende además preferiblemente:

un reactor de conversión de cambio para la reacción de CO con H₂O para producir por lo menos una porción del H₂ en la mezcla gaseosa;
 unos medios de conductos para alimentar CO y, por separado o como una corriente combinada, H₂O al reactor de conversión de cambio; y
 unos medios de conductos para alimentar la mezcla gaseosa desde el reactor de conversión de cambio al separador. Una ventaja a producir H₂ utilizando conversión de cambio de CO es que la reacción es exotérmica, de este modo hay disponible calor para la recuperación, por ejemplo, por precalentamiento de agua de alimentación para una caldera de agua y/o condensado de una sección de convección de una caldera de agua que quema carbón pulverizado.

En estas realizaciones, el aparato puede comprender además:

un reactor seleccionado del grupo que consiste en un reactor de oxidación parcial y un horno de reformación para producir gas de síntesis que comprende CO a partir de un combustible seleccionado del grupo que consiste en combustible carbonoso, combustible hidrocarbonoso y combustible de biomasa; y
 unos medios de conductos para alimentar el CO desde el reactor al reactor de conversión de cambio.

El reactor puede ser un horno de reformación autotérmico ("ATR", en inglés *autothermal reformer*) o un gasificador. Cuando el reactor es un gasificador, el aparato puede comprender además:

unos medios de intercambio de calor para proporcionar intercambio indirecto de calor entre agua y la mezcla gaseosa para producir agua y mezcla calentada gaseosa enfriada;
 unos medios de conductos para alimentar mezcla gaseosa a los medios de intercambio de calor;
 unos medios de conductos para alimentar la mezcla gaseosa enfriada desde los medios de intercambio de calor al separador;
 unos medios de conductos para alimentar agua al intercambiador de calor; y
 unos medios de conductos para alimentar el agua calentada desde el intercambiador de calor al gasificador como agua de enfriamiento brusco.

El aparato puede comprender además:

una turbina de descenso de presión para reducir la presión de la mezcla gaseosa producida en el reactor de conversión de cambio desde la presión más alta posible de producción de gas de síntesis a una presión que favorece el uso de gas separado de H₂ o gas que contiene H₂ derivado del mismo en una turbina de gas;
 unos medios de conductos para alimentar mezcla gaseosa desde el reactor de conversión de cambio a la turbina de descenso de presión; y
 unos medios de conductos para alimentar mezcla gaseosa a presión reducida desde la turbina de descenso de presión al separador.

El aparato usualmente comprende además unos medios de intercambio de calor para proporcionar intercambio indirecto de calor entre agua y mezcla gaseosa a presión reducida aguas arriba del separador. El aparato comprende entonces, como alternativa:

unos medios de conductos para alimentar mezcla gaseosa a presión reducida desde la turbina de descenso de presión a los medios de intercambio de calor;
 unos medios de conductos para alimentar mezcla gaseosa enfriada desde la turbina de descenso de presión al separador;
 unos medios de conductos para alimentar agua a los medios de intercambio de calor; y
 unos medios de conductos para retirar agua calentada desde los medios de intercambio de calor. El agua calentada puede utilizarse en otra parte en el proceso, por ejemplo, para el enfriamiento brusco de una reacción de gasificación.

La turbina de descenso de presión puede ser una turbina productora de energía.

En las realizaciones preferidas, el aparato comprende:

un reactor seleccionado del grupo que consiste en un reactor de oxidación parcial y un horno de reformación para producir gas de síntesis que comprende CO a partir de un combustible seleccionado del grupo que consiste en combustible carbonoso, combustible hidrocarbonoso y combustible de biomasa, H₂;
 un reactor de conversión de cambio para hacer reaccionar por lo menos una porción del CO con H₂O para producir una mezcla gaseosa que comprende H₂, CO₂ y por lo menos un gas combustible seleccionado del grupo que consiste en H₂S, CO y CH₄;
 unos medios de conductos para alimentar gas de síntesis desde el reactor al reactor de conversión de cambio;
 un sistema de PSA para separar el H₂ de la mezcla gaseosa para producir un gas separado de H₂ y un gas crudo de CO₂ que comprende el gas o gases combustibles;

unos medios de conductos para alimentar la mezcla gaseosa desde el reactor de conversión de cambio al separador;
 un reactor de combustión de oxicomcombustible para realizar la combustión de por lo menos una porción del gas o gases combustibles en el gas crudo de CO₂ en un proceso de combustión de oxicomcombustible utilizando un exceso de gas oxidante que consiste esencialmente en O₂ y, opcionalmente, por lo menos un combustible seleccionado del grupo que consiste en combustible carbonoso, combustible hidrocarbonoso y combustible de biomasa, para producir calor y un gas producto de CO₂ que comprende productos de combustión del gas o gases combustibles;
 unos medios de conductos para alimentar el gas crudo de CO₂ desde el separador al reactor de combustión de oxicomcombustible;
 unos medios de conductos para alimentar dicho gas oxidante al reactor de combustión de oxicomcombustible;
 unos medios de intercambio de calor para proporcionar intercambio indirecto de calor entre el gas producto de CO₂ y gas separado de H₂ o un gas derivado del mismo para producir gas combustible calentado de turbina y gas producto enfriado de CO₂;
 unos medios de conductos para alimentar gas producto de CO₂ desde el reactor de combustión a los medios de intercambio de calor;
 unos medios de conductos para alimentar gas separado de H₂ desde el separador a los medios de intercambio de calor;
 una turbina de gas para producir energía; y
 unos medios de conductos para alimentar gas combustible calentado de turbina desde los medios de intercambio de calor a la turbina de gas.

Lo siguiente es una descripción, solo a modo de ejemplo y que hace referencia a los dibujos adjuntos, de las realizaciones actualmente preferidas de la invención. En los dibujos:

La FIGURA 1 es una representación esquemática de una primera realización preferida de la presente invención; y
 La FIGURA 2 es una representación esquemática de una segunda realización preferida de la presente invención.

Haciendo referencia a la Figura 1, se alimenta una corriente 2 de una mezcla gaseosa que comprende H₂, CO₂ y por lo menos un gas combustible seleccionado del grupo que consiste en H₂S, CO y CH₄, a un separador 4 que separa la mezcla gaseosa en gas separado de H₂ y gas crudo de CO₂ que comprende dicho gas o gases combustibles.

Una corriente 8 del gas crudo de CO₂ se alimenta a un reactor de combustión 10 en el que se somete a combustión en presencia de O₂ alimentado como por lo menos un componente de la corriente 12 al reactor 10 para producir calor y un gas producto de CO₂ que comprende unos productos de combustión del gas o gases combustibles. Opcionalmente, al reactor 10 también se le alimenta una corriente 14 de combustible carbonoso o hidrocarbonoso o combustible de biomasa para la combustión.

Una corriente 16 de gas producto de CO₂ se retira del reactor 10 y se alimenta a un intercambiador de calor 18. Una corriente 6 de gas separado de H₂ se alimenta desde el separador 4 al intercambiador del calor 18, en el que recupera calor del gas producto de CO₂ por intercambio indirecto de calor para producir una corriente 20 de gas calentado de H₂ y una corriente 22 de gas producto enfriado de CO₂.

En ciertos ejemplos de la realización representada en la Figura 1, la corriente 20 de gas calentado de H₂ se utiliza como combustible en una turbina de gas (no se muestra). En estos ejemplos, puede añadirse una corriente 24 de gas de diluyente (N₂ o H₂O) a la corriente 6 antes del calentamiento en el intercambiador de calor 18.

Haciendo referencia a la Figura 2, un ATR (no se muestra) produce gas de síntesis que se alimenta a un reactor de cambio (no se muestra) en el que el CO en el gas de síntesis reacciona con H₂O sobre un catalizador para producir CO₂ y H₂ adicional. La mezcla gaseosa (que comprende predominantemente H₂ y CO₂) se enfría (no se muestra) hasta 40° C y se retira el agua condensada (no se muestra). Una corriente 202 de mezcla gaseosa seca enfriada se alimenta a una PSA 204 de H₂ en la que se separa en gas separado de H₂ con pureza alta (más del 99 % molar y usualmente el 99,999 % molar) y un gas crudo de CO₂ ("gas efluente"). El gas separado de H₂ contiene por lo menos un 90 % molar del H₂ en la mezcla gaseosa de la corriente 202 y el gas crudo de CO₂ contiene los componentes restantes, junto con el H₂ restante.

Una corriente 208 del gas crudo de CO₂ se alimenta a una cámara de combustión 210 de oxicomcombustible en la que se somete a combustión con una corriente 212 de O₂ puro para producir calor y un gas producto de CO₂ que consiste en su mayor parte en CO₂ y H₂O, junto con algún "inerte" y exceso de O₂.

Ventajosamente, se recupera por lo menos una porción del calor producido en la combustión. En relación con esto, una corriente 206 de gas separado de H₂ se calienta por intercambio indirecto de calor contra el gas producto caliente de CO₂ producido en la cámara de combustión 210. En la realización representada en la Figura 2, el gas separado de H₂ se va a utilizar como combustible de turbina de gas. De este modo, una corriente 226 de N₂, tomada

de la planta de oxígeno (no se muestra) que suministra O_2 a la cámara de combustión 210, se comprime a aproximadamente 23 bar (absoluta) (2,3 MPa) en el compresor 228 para producir una corriente 224 de N_2 comprimido. El gas separado de H_2 se calienta a una temperatura cercana a la temperatura del N_2 comprimido y entonces la corriente 224 de N_2 comprimido se mezcla con la corriente 206 de gas caliente de H_2 y la corriente combinada resultante se calienta a aproximadamente $350^\circ C$ en la cámara de combustión 210 para producir una corriente 220 de combustible precalentado rico en H_2 para la turbina de gas (no se muestra).

El exceso de calor de la combustión puede recuperarse mediante calentamiento de otras corrientes dentro del organigrama. Por ejemplo, la alimentación de gas natural al ATR (no se muestra) también puede ser precalentada por intercambio indirecto de calor contra el gas producto calentado de CO_2 . En el presente caso, sin embargo, la corriente a 150 bar (15 MPa) se eleva para integrarse con el sistema de vapor (no se muestra) en el sistema de recuperación de calor (no se muestra) de la turbina de gas (no se muestra). La representación de la etapa de elevación de vapor de agua se ha simplificado en la Figura 2. En relación a esto, se calienta una corriente 230 de agua por intercambio indirecto de calor contra el gas producto de CO_2 para producir una corriente 232 de vapor de agua sobrecalentado. En realidad, se necesitarían otros equipos (no se muestra), tal como un desaireador, pero no cambiaría significativamente el equilibrio general de calor y masa.

La cámara de combustión 210 se diseña para ser hermética al aire para impedir la entrada de aire, que reduciría la pureza del gas producto de CO_2 . También puede ser deseable que la cámara de combustión 210 funcione a presiones elevadas, tal como de 1 a 5 bar (absoluta) (de 0,1 a 0,5 MPa), para reducir el tamaño de las áreas de intercambio de calor. Esto requeriría comprimir el "gas efluente" de la PSA y utilizar O_2 a presión más alta pero entonces requeriría menos compresión aguas abajo (por ejemplo, en el compresor 244 - véase más adelante).

Una corriente 222 de gas producto enfriado de CO_2 deja la cámara de combustión 210 y es enfriada aún más contra el agua de enfriamiento (no se muestra) en el intercambiador de calor 234 para producir una corriente 236 de gas producto de CO_2 aún más enfriado. La corriente 236 se alimenta a un primer separador 238 para separar agua condensada del gas producto de CO_2 . El agua condensada se retira como corriente 240. Una corriente 242 de gas producto de CO_2 se alimenta a un compresor, multietapa, con enfriamiento intermedio, 244 en el que se comprime a una presión de aproximadamente 30 bar (manométricos) (aproximadamente 3 MPa). El agua, condensada durante el enfriamiento multietapa, se retira como una corriente 246. Una corriente 248 de gas producto comprimido de CO_2 se alimenta a un segundo separador 250, en el que agua condensada adicional se retira como una corriente 252.

Una corriente 254 de CO_2 a 30 bar (3 MPa) se alimenta entonces a un secador desecante multi-lecho 256 en el que se seca para producir una corriente 258 de gas producto de CO_2 secado que se comprime aún más en un tren de compresión de CO_2 (no se muestra) para el transporte por línea de tuberías. El agua se retira del secador desecante 256 como una corriente 260.

En una disposición alternativa de la realización representada en la Figura 2, se produce gas de síntesis por la gasificación de carbón. En esta disposición, la corriente 222 de gas producto de CO_2 enfriado comprenderá contaminantes de SO_x . El SO_3 se retira por lavado del gas producto de CO_2 con agua. Esta etapa de lavado tiene el beneficio añadido de enfriar aún más el gas producto de CO_2 . Los contaminantes de SO_2 (y el NO_x) se retiran mediante los procesos pertinentes descritos arriba en fases intermedias de la compresión (no se muestra).

Se han llevado a cabo tres simulaciones por ordenador con respecto a la presente invención. Cada simulación se ha basado ampliamente en el organigrama representado en la Figura 2. Sin embargo, cada simulación varía de las otras dos en los asuntos descritos a continuación. Los resultados de las simulaciones por ordenador se dan en forma de información de equilibrio de calor y masa proporcionada en las Tablas I a III.

EJEMPLO 1

En el Ejemplo 1, el ordenador simuló la disposición del proceso representado en la Figura 2 en el que el gas de síntesis se produce a partir del gas natural en un ATR (no se muestra). El gas de síntesis se enfría hasta $40^\circ C$ y el agua condensada se retira antes de ser alimentado como corriente 202 a la PSA 204 de H_2 que funciona para producir H_2 puro (100 % molar) con una recuperación del 90 % molar.

Los resultados de la simulación en el Ejemplo 1 se proporcionan en la Tabla I.

TABLA I

Número de corriente		202	206	208	226	224	220	212	230	232	222
Temperatura	°C										
Presión	bar a	40,00	40,00	40,00	15,00	96,00	350,00	200,00	35,00	500,00	69,44
Composición de flujo	kg/s	27,5	27,5	27,5	3	23	23	1,5	150	150	1,5
H ₂	% molar	61,25	6,42	54,83	93,16	93,16	99,58	8,14	19,78	19,78	62,98
CO	% molar	73,4671	100,0000	21,6848	0,0000	0,0000	49,0676	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
CO ₂	% molar	1,5398	0,0000	4,5450	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
H ₂ O	% molar	24,0661	0,0000	71,0341	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	74,4275
CH ₄	% molar	0,3065	0,0000	0,9047	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	100,0000	100,0000	23,3702
O ₂	% molar	0,2295	0,0000	0,6775	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
N ₂	% molar	0,0000	0,0000	0,0000	0,7898	0,7898	0,4023	99,5000	0,0000	0,0000	1,0000
Ar	% molar	0,3344	0,0000	0,9871	98,1698	98,1698	50,0003	0,0000	0,0000	0,0000	0,9634
	% molar	0,0565	0,0000	0,1669	1,0404	1,0404	0,5299	0,5000	0,0000	0,0000	0,2389
Número de corriente		236	240	242	246	248	252	254	260	258	
Temperatura	°C										
Presión	bar a	30,00	30,00	30,00	29,70	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00	
Composición de flujo	kg/s	1,5	1,5	1,5	2,465043	30,99325	30,99325	30,99325	30,99325	30,99325	
H ₂	% molar	62,98	6,37	56,61	0,63	55,98	0,02	55,96	0,04	55,92	
CO	% molar	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	
CO ₂	% molar	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	
H ₂ O	% molar	74,4275	0,0820	94,3261	0,2778	96,8606	1,3568	96,9431	0,0000	97,1252	
CH ₄	% molar	23,3702	99,9180	2,8822	99,7220	0,2725	98,6418	0,1875	100,0000	0,0000	
O ₂	% molar	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	
N ₂	% molar	1,0000	0,0000	1,2676	0,0001	1,3018	0,0008	1,3029	0,0000	1,3054	
Ar	% molar	0,9634	0,0000	1,2212	0,0001	1,2541	0,0004	1,2552	0,0000	1,2576	
	% molar	0,2389	0,0000	0,3028	0,0000	0,3110	0,0002	0,3112	0,0000	0,3118	

EJEMPLO 2

La disposición de proceso simulada en el Ejemplo 2 es idéntica a la simulada en el Ejemplo 1 excepto que la PSA de H₂ 204 se optimiza para esta aplicación. La recuperación de H₂ se aumenta (al 92 % molar) y su pureza se disminuye diseñando el PSA para permitir algunas impurezas con el H₂. Esto permite utilizar una PSA más pequeña, y también tiene el sorprendente beneficio de que, al permitir que pasen inertes con el hidrógeno, se produce un CO₂ de pureza más alta.

Los resultados de la simulación en el Ejemplo 2 se proporcionan en la Tabla II

TABLA II

Número de	202	206	208	226	224	220	212	230	232	222
°C	40,00	40,00	40,00	15,00	96,00	350,00	200,00	35,00	500,00	67,01
bar a	27,5	27,5	27,5	3	23	23	1,5	150	150	1,5
kg/s	61,25	7,37	53,89	95,58	95,58	102,95	6,67	11,83	11,83	60,56
% molar	73,4671	99,1486	18,4650	0,0000	0,0000	48,7712	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
% molar	1,5398	0,5647	3,6282	0,0000	0,0000	0,2778	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
% molar	24,0661	0,0000	75,6085	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	77,9807
% molar	0,3065	0,0000	0,9629	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	100,0000	100,0000	20,3542
% molar	0,2295	0,0000	0,7212	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
% molar	0,0000	0,0000	0,0000	0,7898	0,7898	0,4013	99,5000	0,0000	0,0000	1,0000
% molar	0,3344	0,2453	0,5253	98,1698	98,1698	50,0007	0,0000	0,0000	0,0000	0,5123
% molar	0,0565	0,0415	0,0888	1,0404	1,0404	0,5490	0,5000	0,0000	0,0000	0,1529
Número de	236	240	242	246	248	252	254	260	258	
°C	30,00	30,00	30,00	29,70	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00	
bar a	1,5	1,5	1,5	2,465043	30,99325	30,99325	30,99325	30,99325	30,99325	
kg/s	60,56	5,11	55,45	0,61	54,84	0,02	54,82	0,04	54,78	
% molar	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	
% molar	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	
% molar	77,9807	0,0826	95,0869	0,2800	97,6418	1,3672	97,7250	0,0000	97,9087	
% molar	20,3542	99,9173	2,8823	99,7198	0,2726	98,6317	0,1876	100,0000	0,0000	
% molar	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	
% molar	1,0000	0,0000	1,2196	0,0001	1,2525	0,0007	1,2535	0,0000	1,2559	
% molar	0,5123	0,0000	0,6248	0,0000	0,6417	0,0002	0,6422	0,0000	0,6434	
% molar	0,1529	0,0000	0,1864	0,0000	0,1914	0,0001	0,1916	0,0000	0,1920	

EJEMPLO 3

En el Ejemplo 3, el ordenador simuló una disposición alternativa del proceso representado en la Figura 2. En esta disposición alternativa, se produjo gas de síntesis a partir de la gasificación de carbón en un gasificador (no se muestra). Como en los Ejemplos 1 y 2, el gas de síntesis se enfría hasta 40° C y el agua condensada se retira antes de ser alimentada como corriente 202 a la PSA 204 de H₂. La PSA funciona para producir H₂ puro (100 % molar) con una recuperación del 90 % molar.

El gas de síntesis contendrá H₂S que experimentará una combustión para producir SO₂ que puede retirarse como ácido sulfúrico en el sistema de compresión mediante la adición de NO_x.

Los resultados de la simulación del Ejemplo 3 se proporcionan en la Tabla III

TABLA III

Número de corriente		202	206	208	226	224	220	212	230	232	222
Temperatura		40,00	40,00	40,00	15,00	96,00	350,00	200,00	35,00	500,00	58,12
Presión		27,5	27,5	27,5	3	23	23	1,5	150	150	1,5
Composición de flujo		120,31	6,05	114,26	87,64	87,64	93,68	9,38	23,21	23,21	123,64
		% molar	100,0000	11,1239	0,0000	0,0000	49,0838	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
H ₂		55,5876	0,0000	3,7078	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
CO		1,8528	0,0000	80,8357	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
CO ₂		40,3946	0,0000	0,6340	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	100,0000	100,0000	83,1080
H ₂ O		0,3168	0,0000	0,3707	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	12,5872
CH ₄		0,1853	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
O ₂		0,0000	0,0000	0,0000	0,7898	0,7898	0,4021	99,5000	0,0000	0,0000	1,0000
N ₂		0,7412	0,0000	1,4834	98,1698	98,1698	49,9843	0,0000	0,0000	0,0000	1,4518
AR		0,7411	0,0000	1,4831	1,0404	1,0404	0,5297	0,5000	0,0000	0,0000	1,4993
H ₂ S		0,1806	0,0000	0,3613	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
SO ₂		0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,3536
SO ₂		0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,3536

Número de corriente		236	240	242	246	248	252	254	260	258
Temperatura		30,00	30,00	30,00	23,76	24,00	24,00	24,00	24,00	24,00
Presión		1,5	1,5	1,5	2,465043	30,99325	30,99325	30,99325	30,99325	30,99325
Composición de flujo		123,64	5,52	118,11	1,35	116,77	0,03	116,74	0,06	116,67
		% molar	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
H ₂		0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
CO		0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
CO ₂		83,1080	0,0802	92,3363	0,2657	94,8934	1,5109	94,9497	0,0000	95,0768
H ₂ O		12,5872	99,9084	2,8817	99,6978	0,1929	98,3088	0,1337	100,0000	0,0000
CH ₄		0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
O ₂		1,0000	0,0000	1,1111	0,0001	1,1420	0,0007	1,1427	0,0000	1,1442
N ₂		1,4518	0,0000	1,6132	0,0001	1,6580	0,0006	1,6590	0,0000	1,6612
AR		1,4993	0,0001	1,6660	0,0002	1,7122	0,0010	1,7133	0,0000	1,7156
H ₂ S		0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
SO ₂		0,3536	0,0113	0,3917	0,0362	0,4016	0,1778	0,4017	0,0000	0,4022

- 5 El rendimiento del gas frío de un gasificador convencional es aproximadamente el 71 %. En esta realización de la presente invención, los gases producidos a partir del reactor de cambio incluyen todo el azufre en el carbón predominantemente como H_2S . Cualquier COS o CS_2 se convierte a H_2S . Al quemar el H_2S a H_2O y SO_2 la eficiencia del gas frío puede aumentarse inesperadamente del 71 al 72,4 % (basado en la gasificación de un coque de petróleo típico con 6% de azufre).
- 10 En toda la memoria descriptiva, el término "medios" en el contexto de medios para el llevar a cabo una función, está pensado para referirse a por lo menos un dispositivo adaptado y/o construido para llevar a cabo esa función.
- Se apreciará que la invención no está restringida a los detalles descritos arriba haciendo referencia a las realizaciones preferidas sino que pueden hacerse numerosas modificaciones y variaciones sin apartarse del alcance de la invención, definido en las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un método para tratar una mezcla gaseosa que comprende hidrógeno (H_2), dióxido de carbono (CO_2) y por lo menos un gas combustible seleccionado del grupo que consiste en ácido sulfhídrico (H_2S), monóxido de carbono (CO) y metano (CH_4) dicho método comprende:
 - separar H_2 de dicha mezcla gaseosa mediante un proceso de adsorción por cambio de presión (PSA, del inglés *pressure swing adsorption*) para producir un gas separado de H_2 y un gas crudo de CO_2 que comprende dicho gas o gases combustibles;
 - realizar la combustión de por lo menos una porción de dicho gas o gases combustibles en por lo menos una porción de dicho gas crudo de CO_2 en presencia de oxígeno (O_2) para producir calor y un gas producto de CO_2 que comprende productos de combustión de dicho gas o gases combustibles;
 - recuperar por lo menos una porción de dicho calor de por lo menos una porción de dicho gas producto de CO_2 por intercambio indirecto de calor con por lo menos una porción de dicho gas separado de H_2 o un gas derivado del mismo para producir gas calentado que contiene H_2 y gas producto de CO_2 enfriado; y
 - alimentar por lo menos una porción de dicho gas calentado que contiene H_2 como combustible para una turbina de gas para la producción de energía.
2. Un método según la reivindicación 1, que comprende además:
 - introducir por lo menos un fluido diluyente seleccionado del grupo que consiste en nitrógeno (N_2) y agua (H_2O) a dicho gas separado de H_2 para producir gas que contiene H_2 ; y
 - utilizar dicho gas que contiene H_2 para dicha recuperación de calor.
3. Un método según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde dicho gas o gases combustibles en dicho gas crudo de CO_2 se someten a combustión en un proceso de combustión de oxicomcombustible utilizando un exceso de gas oxidante que consiste esencialmente en O_2 y, opcionalmente, gas producto de CO_2 reciclado.
4. Un método según la reivindicación 3 en donde por lo menos un combustible seleccionado del grupo que consiste en combustible carbonoso, combustible hidrocarbonoso y combustible de biomasa se someten a combustión en el proceso de combustión de oxicomcombustible.
5. Un método según la reivindicación 4 en donde el proceso de combustión de oxicomcombustible es la combustión de carbón pulverizado en una caldera de agua que produce vapor de agua para la expansión para generar energía.
6. Un método según la reivindicación 5, que comprende además:
 - precalentar agua de alimentación de caldera por intercambio indirecto de calor con dicha mezcla gaseosa para producir mezcla gaseosa enfriada y agua precalentada de alimentación de caldera; y
 - alimentar por lo menos una porción de dicha agua precalentada de alimentación de caldera a dicha caldera de agua para producir vapor de agua para la generación de energía.
7. Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde el gas producto de CO_2 comprende uno o más contaminantes seleccionados del grupo que consiste en SO_2 , SO_3 y NO_x , dicho método comprende además la eliminación de por lo menos una porción de dichos contaminantes del gas producto de CO_2 , mediante:
 - lavar gas producto de CO_2 con agua para producir gas producto enfriado de CO_2 , libre de SO_3 ;
 - mantener dicho gas producto enfriado de CO_2 , libre de SO_3 , a presiones elevadas en presencia de O_2 y agua y, cuando hay que retirar SO_2 , NO_x , durante un tiempo suficiente para convertir el SO_2 en ácido sulfúrico y/o NO_x en ácido nítrico; y separar dicho ácido sulfúrico y/o ácido nítrico de dicho gas producto enfriado de CO_2 , libre de SO_3 , para producir gas de CO_2 , libre de SO_x , pobre en NO_x .
8. Un método según la reivindicación 7 en donde por lo menos una porción de dicho gas de CO_2 , libre de SO_x , pobre en NO_x , se seca, se purifica para eliminar componentes inertes, y se comprime a una presión de la línea de tuberías de 8 MPa (80 bar) a 25 MPa (250 bar).
9. Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes que comprende además producir calor y por lo menos una porción de dicho H_2 en dicha mezcla gaseosa por la reacción de CO con H_2O en una reacción de conversión de cambio.
10. Un método según la reivindicación 9 en donde por lo menos una porción del calor generado en la reacción de conversión de cambio se utiliza para precalentar agua de alimentación de caldera.
11. Un método según la reivindicación 9 o la reivindicación 10 en donde por lo menos una porción de dicho CO se produce en forma de gas de síntesis mediante la oxidación o la reformación parciales de un combustible

seleccionado del grupo que consiste en combustible carbonoso, combustible hidrocarbonoso y combustible de biomasa.

12. Un método según la reivindicación 11 en donde dicho combustible es gas natural que se oxida parcialmente en presencia de O_2 para producir dicho gas de síntesis.

13. Un método según la reivindicación 11 en donde dicho combustible es gas natural que se reforma catalíticamente con vapor de agua para producir dicho gas de síntesis.

14. Un método según la reivindicación 11 en donde dicho combustible es carbón que se gasifica para producir dicho gas de síntesis.

15. Un método según la reivindicación 14 que comprende además el enfriamiento brusco de dicha gasificación utilizando agua después de que dicha agua se caliente por intercambio indirecto de calor contra dicha mezcla gaseosa.

16. Un método según la reivindicación 15 en donde por lo menos una porción de dicha agua se condensa y se separa de dicha mezcla que gaseosa antes del calentamiento.

17. Un método según la reivindicación 1, que comprende:

oxidar o reformar parcialmente un combustible seleccionado del grupo que consiste en combustible carbonoso, combustible hidrocarbonoso y combustible de biomasa, para producir gas de síntesis; y hacer reaccionar por lo menos una porción del CO en el gas de síntesis con H_2O en una reacción de conversión de cambio para producir dicha mezcla gaseosa;

en donde dicho gas o gases combustibles en dicho gas crudo de CO_2 en un proceso de combustión de oxicombustible se someten a combustión utilizando un exceso de gas de oxidante que consiste esencialmente en O_2 y, opcionalmente, por lo menos un combustible seleccionado del grupo que consiste en combustible carbonoso, combustible hidrocarbonoso y combustible de biomasa, para producir calor y un gas producto de CO_2

dicho método comprende además:

reciclar una porción de dicho gas producto de CO_2 como alimentación al proceso de combustión de oxicombustible; y

alimentar gas calentado que contiene H_2 como gas de combustible de turbina a una turbina de gas para la generación de energía.

18. Aparato para tratar una mezcla gaseosa que comprende H_2 , CO_2 y por lo menos un gas combustible seleccionado del grupo que consiste en H_2S , CO y CH_4 , dicho aparato comprende:

un sistema de adsorción por cambio de presión (PSA) (4, 204) para separar el H_2 de dicha mezcla gaseosa para producir un gas separado de H_2 y un gas crudo de CO_2 que comprende dicho gas o gases combustibles; un reactor de combustión (10, 210) para realizar la combustión de por lo menos una porción de dicho gas o gases combustibles en por lo menos una porción de dicho gas crudo de CO_2 en presencia de O_2 para producir calor y un gas producto de CO_2 que comprende productos de combustión de dicho gas o gases combustibles;

unos medios de conductos (8, 208) para alimentar por lo menos una porción de dicho gas crudo de CO_2 desde dicho sistema de PSA (4, 204) a dicho reactor de combustión (10, 210);

unos medios de intercambio de calor (18) para proporcionar un intercambio indirecto de calor entre por lo menos una porción de dicho gas producto de CO_2 y por lo menos una porción de dicho gas separado de H_2 o un gas derivado del mismo para producir gas calentado que contiene H_2 y gas producto enfriado de CO_2 ;

unos medios de conductos (16) para alimentar por lo menos una porción de dicho gas producto de CO_2 desde dicho reactor de combustión (10, 210) a dichos medios de intercambio de calor (18);

unos medios de conductos (6, 206) para alimentar por lo menos una porción de dicho gas separado de H_2 o un gas derivado del mismo desde dicho sistema de PSA (4, 204) a dichos medios de intercambio de calor (16);

una turbina de gas para producir energía; y

unos medios de conductos para alimentar gas calentado que contiene H_2 como combustible desde dichos medios de intercambio de calor a dicha turbina de gas.

19. Aparato según la reivindicación 18 que comprende además unos medios adicionales para introducir por lo menos un fluido diluyente seleccionado del grupo que consiste en N_2 y H_2O a dicho gas separado de H_2 aguas arriba de dichos medios de intercambio de calor para producir gas que contiene H_2 .

20. Aparato según la reivindicación 18 o la reivindicación 19 en donde el reactor de combustión (10) es un reactor de combustión de oxicombustible, dicho aparato comprende además:

unos medios de conductos para alimentar un gas oxidante que consiste esencialmente en O_2 a dicho reactor de combustión de oxcombustible; y
dicho aparato comprende además, opcionalmente:

unos medios de conductos para reciclar una porción de dicho gas producto de CO_2 como alimentación al reactor de combustión de oxcombustible.

21. Aparato según la reivindicación 20 en donde el reactor de combustión de oxcombustible es una caldera de agua que quema carbón pulverizado para producir vapor de agua para expansión para generar energía.

22. Aparato según la reivindicación 21, que comprende además:

unos medios de intercambio de calor para proporcionar intercambio indirecto de calor entre dicha mezcla gaseosa y el agua de alimentación de caldera, produciendo de ese modo una mezcla gaseosa enfriada y agua precalentada de alimentación de caldera;
unos medios de conductos para alimentar dicha mezcla gaseosa a dichos medios de intercambio de calor;
unos medios de conductos para alimentar la mezcla gaseosa enfriada desde dichos medios de intercambio de calor a dicho sistema de PSA;
unos medios de conductos para alimentar agua de alimentación de caldera a dichos medios de intercambio de calor; y
unos medios de conductos para alimentar agua precalentada de alimentación de caldera desde dichos medios de intercambio de calor a dicha caldera de agua.

23. Aparato según cualquiera de las reivindicaciones 18 y 22, que comprende además:

un dispositivo de contacto gas/líquido a contracorriente para lavar dicho gas producto de CO_2 con agua para producir gas producto enfriado de CO_2 , libre de SO_3 ;
un compresor para elevar la presión del gas enfriado de CO_2 , libre de SO_3 ;
unos medios de conductos para alimentar gas producto enfriado de CO_2 , libre de SO_3 , desde el dispositivo de contacto gas/líquido al compresor;
por lo menos un dispositivo adicional de contacto gas/líquido a contracorriente para lavar dicho gas producto de CO_2 , libre de SO_3 , con agua a presión elevada en presencia de O_2 y, cuando se va a eliminar SO_2 , NO_x , durante un tiempo suficiente para convertir el SO_2 en ácido sulfúrico y/o el NO_x en ácido nítrico;
unos medios de conductos para alimentar gas producto de CO_2 , libre de SO_3 , a presión elevada desde dicho compresor a cada respectivo dispositivo de contacto gas/líquido; y
unos medios de conductos para reciclar solución acuosa de ácido sulfúrico y/o solución acuosa de ácido nítrico a cada respectivo dispositivo de contacto gas/líquido.

24. Aparato según cualquiera de las reivindicaciones 18 a 23, que comprende además:

un reactor de conversión de cambio para la reacción de CO con H_2O para producir por lo menos una porción del H_2 en dicha mezcla gaseosa;
unos medios de conductos para alimentar CO y H_2O a dicho reactor de conversión de cambio; y
unos medios de conductos para alimentar dicha mezcla gaseosa desde el reactor de conversión de cambio a dicho separador.

25. Aparato según la reivindicación 24, que comprende además:

un reactor seleccionado del grupo que consiste en un reactor de oxidación parcial y un horno de reformación para producir gas de síntesis que comprende dicho CO a partir de un combustible seleccionado del grupo que consiste en combustible carbonoso, combustible hidrocarbonoso y combustible de biomasa; y
unos medios de conductos para alimentar dicho gas de síntesis desde dicho reactor a dicho reactor de conversión de cambio.

26. Aparato según la reivindicación 25 en donde el reactor se selecciona del grupo que consiste en un horno de reformación autotérmico ("ATR") y un gasificador.

27. Aparato según la reivindicación 25 o la reivindicación 26 en donde el reactor es un gasificador, dicho aparato comprende además:

unos medios de intercambio de calor para proporcionar intercambio indirecto de calor entre agua y dicha mezcla gaseosa para producir agua calentada y mezcla gaseosa enfriada;
unos medios de conductos para alimentar mezcla gaseosa a dichos medios de intercambio de calor;

unos medios de conductos para alimentar la mezcla gaseosa enfriada desde dichos medios de intercambio de calor a dicho separador;
 unos medios de conductos para alimentar agua a dicho intercambiador de calor; y
 unos medios de conductos para alimentar dicha agua calentada desde dicho intercambiador de calor a dicho
 5 gasificador como agua de enfriamiento brusco.

28. Aparato según cualquiera de las reivindicaciones 25 a 27, que comprende además:

10 una turbina de descenso de presión para reducir la presión de la mezcla gaseosa producida en el reactor de conversión de cambio desde la presión lo más alta posible de producción de gas de síntesis a una presión que favorece el uso de H_2 separado o gas que contiene H_2 derivado del mismo en una turbina de gas;
 unos medios de conductos para alimentar mezcla gaseosa desde el reactor de conversión de cambio a la
 15 turbina de descenso de presión;
 unos medios de intercambio de calor para proporcionar intercambio indirecto de calor entre agua y mezcla gaseosa a presión reducida;
 unos medios de conductos para alimentar mezcla gaseosa a presión reducida desde la turbina de descenso de presión a los medios de intercambio de calor;
 unos medios de conductos para alimentar mezcla gaseosa enfriada desde la turbina de descenso de presión
 20 al separador;
 unos medios de conductos para alimentar agua a los medios de intercambio de calor; y
 unos medios de conductos para retirar agua calentada desde los medios de intercambio de calor.

29. Aparato según la reivindicación 18, que comprende:

25 un reactor seleccionado del grupo que consiste en un reactor de oxidación parcial y un horno de reformación para producir gas de síntesis que comprende CO a partir de un combustible seleccionado del grupo que consiste en combustible carbonoso, combustible hidrocarbonoso, combustible de biomasa y H_2 líquido;
 un reactor de conversión de cambio para hacer reaccionar por lo menos una porción de dicho CO con H_2O
 30 para producir dicha mezcla gaseosa;
 unos medios de conductos para alimentar dicho gas de síntesis desde dicho reactor a dicho reactor de conversión de cambio;
 unos medios de conductos para alimentar dicha mezcla gaseosa desde dicho reactor de conversión de cambio a dicho separador;
 35 en donde el reactor de combustión es un reactor de combustión de oxcombustible para realizar la combustión de por lo menos una porción de dicho gas o gases combustibles en dicho gas crudo de CO_2 en un proceso de combustión de oxcombustible utilizando un exceso de gas oxidante que consiste esencialmente en O_2 y, opcionalmente, por lo menos un combustible seleccionado del grupo que consiste en combustible carbonoso, combustible hidrocarbonoso y combustible de biomasa, para producir calor y un gas producto de CO_2 que comprende productos de combustión de dicho gas o gases combustibles;
 40 dicho aparato comprende además:
 unos medios de conductos para alimentar dicho gas oxidante a dicho reactor de combustión de oxcombustible;
 unos medios de conductos para reciclar una porción de dicho gas producto de CO_2 como alimentación a dicho reactor de combustión de oxcombustible;
 45 una turbina de gas para producir energía; y
 unos medios de conductos para alimentar gas calentado que contiene H_2 como gas combustible calentado de turbina desde dichos medios de intercambio de calor a dicha turbina de gas.

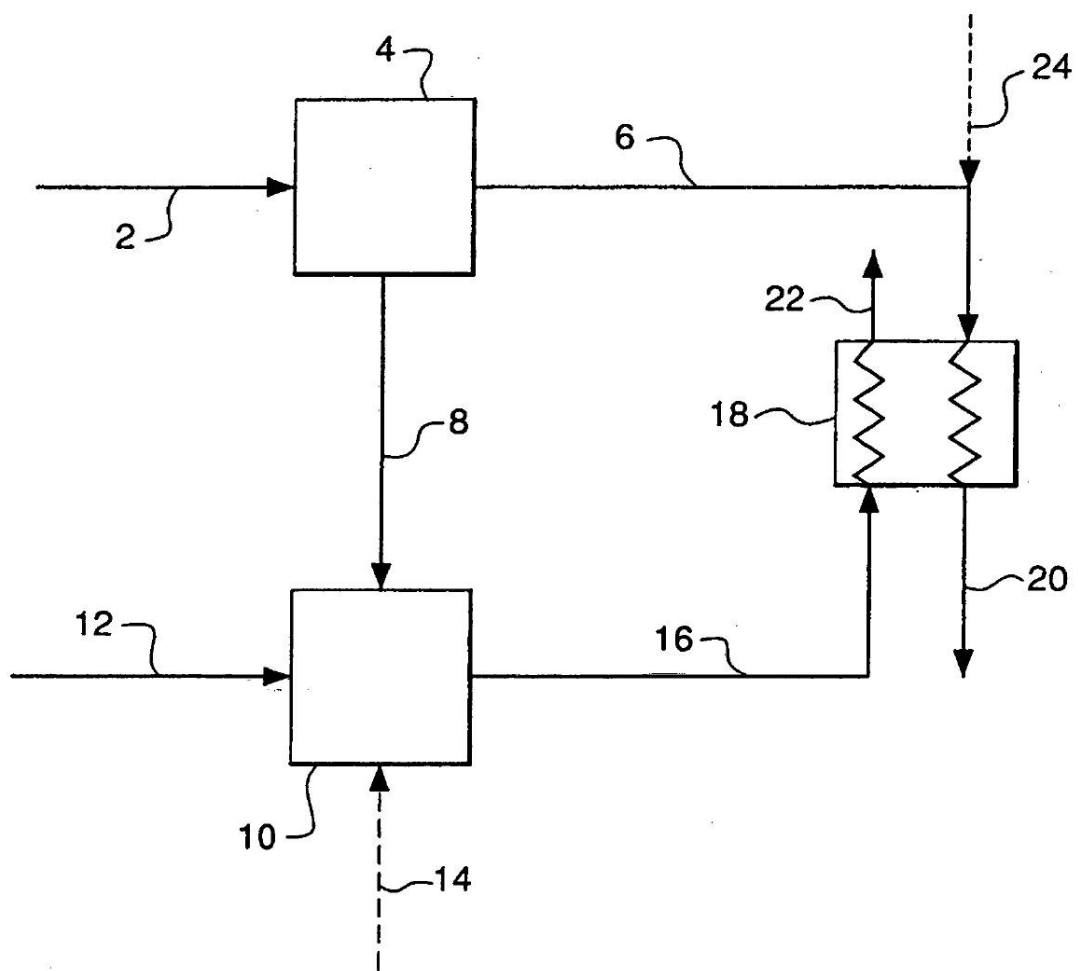


FIGURA 1

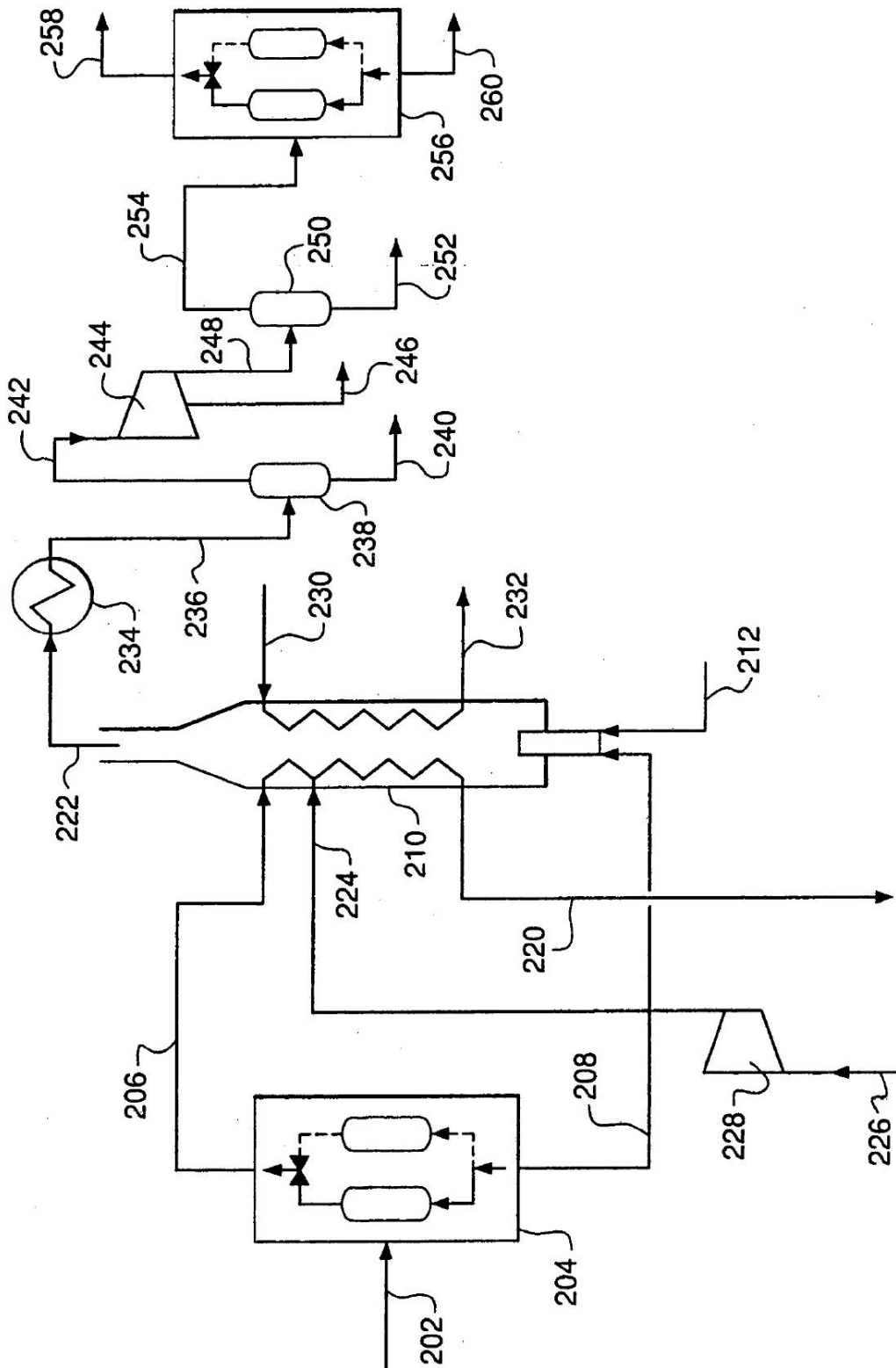


FIGURA 2