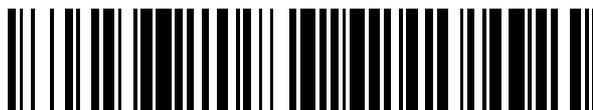


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 566 913**

51 Int. Cl.:

**B01D 53/50** (2006.01)  
**B01D 53/62** (2006.01)  
**B01D 53/83** (2006.01)  
**B01D 53/96** (2006.01)  
**F23B 90/04** (2011.01)  
**F23G 7/06** (2006.01)  
**B01D 53/78** (2006.01)  
**C02F 103/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.04.2013 E 13718540 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.03.2016 EP 2838640**

54 Título: **Un método y un aparato para llevar a cabo una desulfurización y descarbonización simultánea eficiente en energía de un gas de chimenea con un metal electropositivo**

30 Prioridad:

**17.04.2012 US 201213448645**

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

**18.04.2016**

73 Titular/es:

**SIEMENS AKTIENGESellschaft (100.0%)  
Wittelsbacherplatz 2  
80333 München, DE**

72 Inventor/es:

**ARVANITIS, ELENA;  
BALDAUF, MANFRED;  
SCHMID, GÜNTER;  
TAROATA, DAN y  
WALACHOWICZ, FRANK**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 566 913 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 llevar a cabo una desulfurización y descarbonización simultánea eficiente en energía de un gas de chimenea con un metal electropositivo.

Antecedentes técnicos

5 La invención se relaciona con un método y un aparato para llevar a cabo una desulfurización y descarbonización combinadas eficiente en energía de un gas de chimenea que comprende óxidos de azufre y dióxido de carbono. Los combustibles fósiles basados en carbono proveen una enorme cantidad de energía, en particular energía eléctrica, térmica o mecánica. Junto con la generación de potencia la combustión de combustibles genera diversos productos de reacción tales como óxidos de nitrógeno, 10 óxidos de carbono y óxidos de azufre. En el pasado, era aceptable permitir la descarga de gases de chimenea a partir de instalaciones eléctricas y operaciones industriales directamente a la atmósfera sin tratamiento adicional del gas de chimenea. Sin embargo, con la evidencia creciente acerca del daño ambiental relacionado, por ejemplo, la acidificación de la atmósfera como resultado de las emisiones de óxido de azufre, y el riesgo del cambio climático adverso por el calentamiento global debido a las 15 emisiones de gases de invernadero, el tratamiento de gases de chimenea para mitigar las emisiones con técnicas que controlan la polución se ha hecho más importante para cumplir con las regulaciones y estándares de calidad del aire. Las tecnologías actuales para el tratamiento de gases de chimenea involucran procesos intensivos en recursos y energía.

20 La US2011/0305961 A1 divulga un proceso para tratar gas de chimenea, en donde el proceso comprende quemar una cantidad de magnesio elemental en el gas de chimenea, opcionalmente para producir óxido de magnesio y carbono elemental.

25 El proceso descrito en DE 10 2010 041 033 A1 se relaciona con la utilización de un compuesto con un metal electropositivo, el cual ventajosamente puede ser aplicado como un proceso post-oxicomcombustible para plantas de energía de oxicomcombustible, en donde un metal electropositivo provee almacenamiento de energía.

La DE 10 2009 014 026 A1 divulga un proceso para la producción de energía térmica como energía térmicamente útil, en donde en una planta de calentamiento o una planta de energía se quema el 30 combustible en presencia de una fuente de oxígeno y se evita la producción del gas dióxido de carbono ambientalmente nocivo.

De acuerdo con lo anterior, hay necesidad de un método y aparato que permita una desulfurización y descarbonización combinada eficiente en energía de gas de chimenea.

Resumen de la invención

35 La invención provee de un método para llevar a cabo una desulfurización y descarbonización eficiente en energía de un gas de chimenea que comprende óxidos de azufre y un dióxido de carbono que comprende las etapas de:

(a) iniciar una reacción entre un metal electropositivo y los óxidos de azufre y el dióxido de carbono de dicho gas de chimenea;

40 (b) reducir los óxidos de azufre y el dióxido de carbono de dicho gas de chimenea simultáneamente en una reacción exotérmica con el metal electropositivo y generar por lo tanto productos de carbono gaseoso reducidos y productos de reacción sólidos con enfriamiento;

(c) extraer los productos de reacción sólidos de la etapa reductora (b) en un solvente para generar una primera suspensión que comprende productos de reacción que contienen carbonos suspendido y 45 productos de reacción de que contienen azufre;

45 (d) oxidar la primera suspensión obtenida en la etapa de extracción (c) para generar una segunda suspensión que comprende productos de reacción que contienen carbono suspendido y productos de reacción que contienen azufre oxidado; y

(e) separar los productos de reacción que contienen azufre oxidado de los productos de reacción que contienen carbono suspendido,

50 en donde el metal electropositivo es un metal cuyo potencial de electrodo estándar con respecto al electrodo de hidrógeno estándar es menor de -0.5V.

## ES 2 566 913 T3

La invención provee adicionalmente un aparato de desulfurización y/o una cadena de proceso para uso en dicho método, que comprendiendo dicho aparato de desulfurización:

(a) al menos un iniciador para iniciar la reacción entre un metal electropositivo y los óxidos de azufre y el dióxido de carbono de dicho gas de chimenea;

5 (b) al menos una cámara de reacción (reactor, quemador) que tiene medios de enfriamiento adaptados para reducir los óxidos de azufre y el dióxido de carbono de dicho gas de chimenea en una reacción exotérmica con un metal electropositivo;

10 (c) al menos una cámara de reacción adaptada para generar una primera suspensión que comprende productos de reacción que contienen carbono suspendido y productos de reacción que contienen azufre extrayendo selectivamente (disolviendo/precipitando) los productos de reacción sólidos de la cámara de reacción (b) en un solvente;

(d) al menos una cámara de reacción adaptada para oxidar la primera suspensión para generar una segunda suspensión que comprende productos de reacción que contienen carbono suspendido y productos de reacción que contienen azufre oxidado; y

15 (e) al menos un separador adaptado para separar los productos de reacción que contienen azufre oxidado de los productos de reacción que contienen carbono suspendido, en donde el metal electropositivo es un metal cuyo potencial de electrodo estándar con respecto al electrodo de hidrógeno estándar es menor que -0.5V.

20 Además, la invención provee un aparato de desulfurización en circuito cerrado para uso en dicho método, que comprende:

(a) al menos un iniciador para iniciar una reacción entre un metal electropositivo y los óxidos de azufre y el dióxido de carbono de dicho gas de chimenea

25 (b) al menos una cámara de reacción (reactor, quemador) que tiene medios de enfriamiento adaptados para reducir los óxidos de azufre y el dióxido de carbono de dicho gas de chimenea en una reacción exotérmica con un metal electropositivo;

(c) al menos una cámara de reacción adaptada para generar una primera suspensión que comprende productos de reacción que contienen carbonos suspendido y productos de reacción que contienen azufre extrayendo los productos de reacción sólidos de la cámara de reacción (b) en un solvente;

30 (d) al menos una cámara de reacción adaptada para oxidar la primera suspensión para generar una segunda suspensión que comprende productos de reacción que contienen carbono suspendido y productos de reacción que contienen azufre oxidado;

(e) al menos un separador adaptado para separar los productos de reacción que contienen óxido de azufre de los productos de reacción que contienen carbono suspendido; y

35 (f) al menos una unidad de regeneración adaptada para regenerar el metal electropositivo a partir de los productos de reacción que contienen carbono suspendido separados y de los productos de reacción que contienen azufre oxidado separado.

Adicionalmente, la invención provee de una planta de energía o una planta de acero o un horno de explosión o una planta de incineración de basuras que comprende dicho sistema de desulfurización o dicho sistema de desulfurización en circuito cerrado.

40 Breve descripción de las figuras

En lo que sigue, se describen posibles realizaciones del método de aparato para llevar a cabo una desulfurización eficiente en energía de un gas de chimenea con referencia a las figuras incluidas.

45 Figura 1 muestra un diagrama de bloque de un aparato de desulfurización y descarbonización para desulfurización eficiente en energía de un gas de chimenea que comprende óxidos de azufre y dióxido de carbono de acuerdo con un ejemplo de una posible realización de la presente invención;

## ES 2 566 913 T3

Figura 2 muestra un diagrama de bloques de un aparato de desulfurización y descarbonización para desulfurización eficiente en energía de un gas de chimenea que comprende óxidos de azufre y dióxido de carbono de acuerdo con otro ejemplo de una posible realización de la presente invención.

En las figuras, los numerales de referencia denotan los siguientes componentes:

- 5 EPM metal electropositivo
  - FG gas de chimenea
  - 1 cámara de reacción para iniciar etapa (a) y etapa reductora (b)
  - 2 cámara de reacción para etapa de extracción (c)
  - 3 cámara de reacción para etapa de oxidación (d)
  - 10 4 separador para etapa de separación (e)
  - 5 etapa de oxidación anódica
  - 6 unidad de conversión
  - 7 unidad de electrólisis
  - 8 quemador con ignitor
  - 15 9 medio para burbujear aire u oxígeno
  - 10 salida (1) para producto gaseoso desde la cámara de reacción (b)
  - 11 salida (2) para producto gaseoso desde la cámara de reacción (c)
  - 12 etapa de precipitación
  - 20 13 reactor combinado para llevar a cabo la etapa de extracción (c), etapa de oxidación (d) y etapa de separación (e)
  - 100 aparato de desulfurización y descarbonización
  - 200 unidad de regeneración
  - 300 sistema de desulfurización y descarbonización en circuito cerrado
- Descripción detallada de las realizaciones
- 25 Definiciones
- Un metal electropositivo es un metal que es capaz de donar electrones y usualmente forma iones cargados positivamente. En la presente invención, un metal electropositivo es un metal cuyo potencial de electrodo estándar con respecto al electrodo de hidrógeno estándar es menor de -0,5 V, por ejemplo metales como zinc, magnesio, litio.
- 30 La primera suspensión que contiene productos de reacción que contienen carbono suspendido y productos de reacción que contienen azufre es una suspensión en donde los productos sólidos de la etapa reductora (a) así como algún exceso de gases, por ejemplo, dióxido de carbono, son extraídos con un solvente en la etapa de extracción (b).
  - 35 Los productos de reacción que contienen carbono suspendido son productos obtenidos en la etapa de extracción (c) en un método de una realización de la presente invención que contienen carbono y están suspendidos en el solvente.
- Los productos de reacción que contienen azufre son productos obtenidos en la etapa de extracción (c) en un método de una realización de la presente invención que contienen azufre.

5 La segunda suspensión que contiene productos de reacción que contienen carbono y productos de reacción que contienen azufre oxidado es una suspensión en donde la primera suspensión ha sido oxidada, generando por tanto productos de reacción que contienen azufre oxidado. Los productos de reacción que contienen carbono que están presentes en la primera suspensión, en contraste, no son oxidados adicionalmente. Los productos de reacción que contienen carbono comprendidos en la segunda suspensión pueden ser los mismos que los productos de reacción que contienen carbono en la primera suspensión o pueden ser diferentes.

10 Los productos de reacción que contienen azufre oxidado son productos obtenidos después de la oxidación de los productos de reacción que contienen azufre en la etapa de oxidación (d) en una realización de la presente invención que contienen azufre.

La extracción llevada a cabo en la etapa de extracción (c) puede comprender una disolución o suspensión de los productos de reacción obtenidos en la etapa reductora (b) así como una reacción de estos productos con el solvente usado en la etapa de extracción (c). Adicionalmente, también es posible una reacción de gas de exceso de la etapa reductora (b) con los productos de reacción en el solvente.

15 Un ignitor es una fuente para iniciar la reacción exotérmica entre un metal electropositivo y los óxidos de azufre y el dióxido de carbono de dicho gas de chimenea y puede incluir un ignitor, un conjunto de ignición, una bujía de chispa, etc.

Un separador es una unidad de separación utilizada para separar productos de reacción que contienen azufre oxidado de productos de reacción que contienen carbono suspendido.

20 Descripción detallada de la invención

En una realización, la invención provee un método para llevar a cabo una desulfurización y descarbonización eficiente en energía de un gas de chimenea que comprende óxidos de azufre y dióxido de carbono comprendiendo las etapas de:

25 (a) iniciar una reacción entre un metal electropositivo y los óxidos de azufre y el dióxido de carbono de dicho gas de chimenea

(b) reducir los óxidos de azufre y el dióxido de carbono de dicho gas de chimenea simultáneamente en una reacción exotérmica con el metal electropositivo (EPM) y generando por lo tanto productos de carbono gaseosos reducidos y productos de reacción sólidos con el enfriamiento;

30 (c) extraer los productos de reacción de la etapa reductora (b) en un solvente para generar una primera suspensión que comprende productos de reacción que contienen carbono suspendido (CCRP) y productos de reacción que contienen azufre (SCRPs);

(d) oxidar la primera suspensión obtenida en la etapa de extracción (c) para generar una segunda suspensión que comprende productos de reacción que contienen carbono suspendido y productos de reacción que contienen azufre oxidado (OSCRPs);

35 (e) separar los productos de reacción que contienen azufre oxidado de los productos de reacción que contienen carbono suspendido.

40 En ciertas realizaciones, el EPM suministrado en la etapa de inicio (a) y/o en la etapa reductora (b) puede comprender al menos un elemento del primero, segundo o tercer grupo periódico dentro de la tabla periódica o zinc. El EPM utilizado en la presente invención puede comprender en una realización al menos un metal seleccionado de litio, sodio, potasio, magnesio, calcio, estroncio, bario, aluminio, zinc, o aleaciones de los mismos. En una realización preferida, el EPM comprende al menos un metal seleccionado de litio, magnesio, zinc y aleaciones de los mismos. En una realización adicional preferida, el EPM comprende litio. Cuando se incluye litio como EPM, la separación de los CCRPs y OSCRP se facilita. En ciertas realizaciones de la invención, también pueden utilizarse combinaciones de dos o más EPMs.

45 En ciertas realizaciones, el EPM se agrega continuamente a la etapa reductora (b) después de que la reacción entre el EPM y los óxidos de azufre y el dióxido de carbono de dicho gas de chimenea haya iniciado en la etapa de inicio de reacción (a). Además, en ciertas realizaciones, los productos de reacción sólidos son retirados continuamente de la etapa reductora (b). Sin embargo, también se incluye con la presente invención que la adición del EPM y el retiro de los productos de reacción sólidos se lleva a cabo por lotes o de manera semicontinua.

50

## ES 2 566 913 T3

- 5 En ciertas realizaciones, los óxidos de nitrógeno que pueden estar presentes en el gas de chimenea han sido separados del gas de chimenea antes de introducirlos en la etapa reductora (b). Esto asegura que no se forman productos de reacción adicionales en la etapa reductora (b), que podrían influir en la separación de los CCRP y OSCRP en la etapa de separación (e). Sin embargo, no se excluye en el método de la presente invención que los óxidos de nitrógeno u otros subproductos de bajo volumen, por ejemplo halogenuros de hidrógeno, agua, estén comprendidos en el gas de chimenea, en particular si los productos de reacción del EPM con los óxidos de nitrógeno u otros subproductos de bajo volumen, por ejemplo, halogenuros de hidrógeno, pueden ser separados fácilmente de los CCRPs y CSRPs y/o los OSCRP.
- 10 En ciertas realizaciones, la etapa de inicio (a) involucra iniciar la reacción entre el metal electropositivo y los óxidos de azufre y dióxido de carbono a una temperatura de 200 a 900 °C, preferiblemente 400 a 900 °C. La reacción por lo tanto por ejemplo puede iniciarse con un ignitor, un conjunto de ignición o una bujía de chispa, por ejemplo, los cuales sirven como iniciadores para iniciar la reacción en la etapa de iniciación (a).
- 15 En ciertas realizaciones, el metal electropositivo puede proveerse en forma sólida o líquida a la etapa de inicio (a) y/o a la etapa reductora (b). En realizaciones preferidas, el metal electropositivo se provee en forma líquida.
- 20 En algunas realizaciones, el metal electropositivo puede ser asperjado en la al menos una cámara de reacción (b) desde una salida de un quemador o una boquilla y luego ser sometido a ignición con un ignitor en la etapa de inicio (a). En algunas realizaciones, el inicio se lleva a cabo cerca al sitio donde el metal electropositivo es agregado/inyectado). El metal electropositivo, en ciertas realizaciones, puede ser precalentado antes de ser introducirlo en la al menos una cámara de reacción (b). En ciertas realizaciones, este precalentamiento se lleva a cabo con la energía térmica producida en la etapa reductora (b).
- 25 En una realización, una temperatura durante la reducción en la etapa reductora (b) está entre 500 y 4000 °C, preferentemente entre 1500 y 3000 °C. Preferiblemente, la temperatura producida en la reacción exotérmica durante la reducción en la etapa reductora (b) es suficiente de manera que puede ser utilizada para producir energía eléctrica por medio de conversión de energía. En ciertas realizaciones, la conversión de energía puede llevarse a cabo calentando los medios de enfriamiento en la al menos una
- 30 cámara de reacción (b).
- 35 En ciertas realizaciones, se provee energía térmica mediante la reacción exotérmica con dicho metal electropositivo en la etapa (b). Esta energía térmica puede ser utilizada para alimentar un generador que está adaptado para producir electricidad. Por ejemplo, la energía térmica puede ser utilizada en un intercambiador de calor que a cambio puede alimentar una turbina. En otras realizaciones, la energía térmica pueden ser utilizada para proveer energía (por ejemplo energía térmica) a un producto gaseoso obtenido en la etapa reductora (b) o de alguna otra manera presente en el gas de chimenea el cual puede ser utilizado entonces para producir energía eléctrica, por ejemplo en una turbina a gas.
- 40 En algunas realizaciones, la energía térmica producida en la reacción en la etapa reductora (b) se utiliza para evaporar un líquido de enfriamiento, por ejemplo agua, en un intercambiador de calor y/o en un espiral de enfriamiento para producir vapor. Este vapor puede ser utilizado luego por ejemplo en una turbina para producir energía eléctrica.
- 45 En ciertas realizaciones, el enfriamiento también se lleva a cabo por otros medios en la al menos una cámara de reacción (b), por ejemplo precalentando el metal electropositivo provisto para la etapa de inicio (a) y/o la etapa reductora (b), o por interacción con las paredes de la al menos una cámara de reacción (b).
- 50 Preferiblemente, el enfriamiento se lleva a cabo hasta una temperatura en donde la introducción de los productos de reacción sólidos generados en la etapa reductora (b) en la etapa de extracción (c) no lleven a una evaporación de solvente usado para extraer estos productos de reacción sólidos para generar una primera suspensión que comprenden productos de reacción que contienen carbono suspendido y productos de reacción que contienen azufre. En ciertas realizaciones, el enfriamiento se lleva a cabo a una temperatura en o por debajo del punto de ebullición de este solvente a una cierta presión del proceso utilizada en la etapa de extracción (c).
- 55 En una cierta realización, la reacción exotérmica en la etapa reductora (b) se inicia usando el ignitor de un quemador. Sin embargo, el inicio de la reacción también puede llevarse a cabo utilizando otras fuentes de calor. El uso de un quemador con un ignitor es preferido puesto que puede proveer fácilmente energía suficiente para iniciar la reacción exotérmica. Ejemplos de quemadores adecuados incluyen, pero no se limitan a quemadores de aceite, quemadores de gas, etc.

## ES 2 566 913 T3

El al menos un iniciador, por ejemplo un quemador con una ignitor (de aquí en adelante también denominado a veces como "quemador"), para iniciar la reacción puede ser operado a una temperatura adecuada para iniciar la reacción del EPM con los óxidos de carbono y óxidos de azufre contenidos en el gas de chimenea, por ejemplo a una temperatura entre 200 y 900 °C, preferiblemente 400 y 900 °C. En una realización de ejemplo, el quemador puede ser operado entonces en la etapa reductora (b) a una temperatura entre 500 y 4000 °C, preferiblemente a una temperatura entre 1500 y 3000 °C. En ciertas realizaciones, la temperatura del quemador puede ser controlada en el proceso. La temperatura del quemador depende de las condiciones de reacción, por ejemplo el contenido de dióxido de carbono y/o óxidos de azufre en el gas de chimenea, componentes adicionales en el gas de chimenea, la cantidad de metal electropositivo suministrada, los medios de enfriamiento, etc.

En ciertas realizaciones, el quemador es operado de manera continua, semicontinua o por lotes en la etapa reductora (b), esto es, el metal electropositivo es agregado continuamente, semicontinualmente o por lotes para la etapa reductora (b). Se prefiere una adición continua del metal electropositivo.

Durante la etapa reductora (b), se forman productos de carbono gaseoso reducidos, tales como monóxido de carbono a partir de la reacción del EPM con dióxido de carbono. Este producto gaseoso puede en una realización ser separado de los productos sólidos posteriores que se forman por la reacción reductora del EPM, el dióxido de carbono y los óxidos de azufre, tales como sulfuros, sulfitos, óxidos, carbonatos, carburos, los cuales se forman como sólidos. En ciertas realizaciones, el monóxido de carbono CO generado puede ser utilizado como base para producir materiales C<sub>1</sub>, tales como metanol, syngas, ácido fórmico, etc.

Estos sólidos son enfriados en ciertas realizaciones cuando salen de la zona de reacción en la etapa reductora (b) y antes de ser extraídos en la etapa de extracción (c). Este enfriamiento puede ocurrir en una pared de una cámara de reacción usada en la etapa reductora (b) o en el quemador utilizado en una realización de la etapa de reducción (b) así como en los medios de enfriamiento adicionales. En algunas realizaciones, sin embargo, se lleva a cabo una etapa de enfriamiento (b') antes de la extracción de los productos de reacción sólidos de la etapa reductora (b) en la etapa de extracción (c). Preferiblemente, los productos de reacción de la etapa reductora (b) son enfriados a una temperatura por debajo del punto de ebullición a la presión del proceso del solvente usado en la etapa de extracción (c) de tal manera que no se produce solvente gaseoso en la etapa de extracción (c).

En la etapa de extracción (c), se genera una primera suspensión que comprende CCRPs y SCRPs en un solvente. Solventes adecuados que pueden ser usados en la etapa de extracción (c) en realizaciones de la presente invención son solventes que pueden extraer los productos de reacción producidos en la etapa de reducción (b). En realizaciones preferidas, el solvente es seleccionado de agua y metanol. En realizaciones preferidas particulares, el solvente es agua. Durante la etapa de extracción (c), el solvente puede suspender o disolver los productos de reacción de la etapa de reducción (b) o reaccionar con estos productos de reacción. Por lo tanto, también pueden formarse otros productos en la primera suspensión generada en la etapa de extracción (c) además de CCRPs y SCRPs. En ciertas realizaciones, los carburos que se forman pueden reaccionar con el solvente para formar acetileno a partir de carburo de metal electropositivo.

Este acetileno puede ser separado luego de la suspensión generada en la etapa de extracción (c) como un producto gaseoso y, por ejemplo, puede ser usado como material de partida para diversos productos químicos finos tales como, pero no limitándose a 1,4-butanodiol y monómero de acetato de vinilo.

En ciertas realizaciones, también puede suministrarse un gas o líquido adicional en la etapa de extracción (c) de tal forma que durante la extracción productos adicionales a parte de los CCRPs y SCRPs pueden ser convertidos en CCRPs y/o SCRPs. Si se suministra un gas adicional y también se forma acetileno en ciertas realizaciones, la adición del gas adicional tiene que llevarse a cabo separada de la separación del acetileno. Preferiblemente el gas es agregado después de que el acetileno ha sido separado. En ciertas realizaciones, el gas adicional puede ser dióxido de carbono o dióxido de carbono con SO<sub>x</sub>. En algunas realizaciones, el gas o dióxido de carbono puede ser agregado en la etapa de extracción (c) para formar CCRPs y/o SCRPs adicionales. También las soluciones salinas del EPM pueden ser agregadas. Adicionalmente, también el exceso de gas de la etapa reductora (b) en algunas realizaciones puede ser llevado a la etapa de extracción (c) y pueden ser disueltos en el solvente. El gas disuelto puede entonces reaccionar con las partículas de sólidos suspendido o disueltas de la etapa reductora (b) y/o generados en la etapa de extracción (c) a través de reacción con el solvente para producir CCRPs y SCRPs. Por ejemplo, un producto formado por la reacción de un carburo de metal electropositivo con el solvente puede hacerse reaccionar a carbonato con exceso de dióxido de carbono que es llevado desde la etapa reductora (b).

En ciertas realizaciones, el gas en exceso de la etapa reductora (b) también se transporta a la etapa de extracción (c) para controlar el pH en el solvente en la etapa extracción (c). Esto puede asegurar que

también los CCRPs y los SCRPs pueden ser separados en la etapa de extracción (c) y/o de oxidación (d) y/o en la etapa de separación (e).

5 En ciertas realizaciones, la primera suspensión generada en la etapa de extracción (c) que comprenden CCRPs y SCRPs se oxida en la etapa de oxidación (d) para generar una segunda suspensión que comprende CCRPs y OSCRP. La oxidación en la etapa de oxidación (d) puede ser llevada a cabo utilizando agentes de oxidación conocidos, tales como oxígeno o cloro. En realizaciones preferidas, se usa oxígeno en la etapa de oxidación para la oxidación. Este oxígeno puede ser provisto por aire burbujeante u oxígeno puro a través de la suspensión. También es posible asperjar la solución en aire u oxígeno. Preferiblemente, el burbujeo se lleva a cabo desde el fondo de la suspensión. En ciertas realizaciones, los SCRPs son oxidados a una sal de sulfato del EPM.

10 Los CCRPs, después de la etapa de oxidación (d), son separados en la etapa de separación (e) de los OSCRP en ciertas realizaciones. En ciertas realizaciones, los OSCRP son esencialmente disueltos todos en el solvente después de la etapa de oxidación (d) en la etapa de separación (e), y los CCRPs son esencialmente precipitados todos después de dicha etapa (d). Preferiblemente los OSCRP están todos en solución después de la etapa de oxidación (d) y los CCRPs son precipitados todos después de la etapa de oxidación (d). En ciertas realizaciones, los CCRPs son precipitados como carbonatos del metal electropositivo. En ciertas realizaciones, los OSCRP están presentes esencialmente como sal de sulfato disuelta del EPM. Preferiblemente los OSCRP están presentes todos como sal de sulfato disuelta del EPM. En ciertas realizaciones, los OSCRP pueden ser separados así de los CCRPs por medio de separación sólido de un líquido. En general, esta separación se lleva a cabo con bajo consumo de energía. En ciertas realizaciones, la energía obtenida de la reacción exotérmica en la etapa reductora (b) puede ser utilizada para la separación en la etapa de separación (e). En ciertas realizaciones, la energía obtenida de la reacción exotérmica en la etapa reductora (b) también puede ser utilizada para proveer energía a bombas y otros equipos, por ejemplo, las unidades de regeneración, del aparato y/o del aparato de circuito cerrado. Las bombas pueden ser utilizadas en ciertas realizaciones para bombear las suspensiones o soluciones producidas en el método presente, así como metal electropositivo líquido.

15 En ciertas realizaciones, los productos de reacción que contienen carbón suspendido pueden ya ser separados al menos parcialmente de la suspensión en la etapa de extracción (c) y/o la etapa de oxidación (d). También es posible que todos los productos de reacción que contienen carbono suspendido sean separados en la etapa de extracción (c) y/o la etapa de oxidación (d), de tal forma que en algunas realizaciones la etapa de separación (e) tiene lugar antes o durante la etapa de oxidación (d).

20 En ciertas realizaciones, los OSCRP son convertidos a una forma no fácilmente soluble, por ejemplo sal, para una regeneración subsecuente del metal electropositivo. En ciertas realizaciones, la forma no fácilmente soluble es de cierto valor y puede ser procesada posteriormente. En ciertas realizaciones, los OSCRP disueltos sufren una oxidación anódica después de la separación en la etapa de separación (e) para producir una sal de peroxodisulfato del EPM. Si la sal de peroxodisulfato del EPM es soluble en el solvente, los aniones peroxodisulfato pueden ser precipitados en ciertas realizaciones agregando exceso de cloruro de potasio y/o cloruro de amonio para formar peroxodisulfato de potasio y/o peroxodisulfato de amonio como un precipitado y una mezcla de sal de cloruro del metal electropositivo y cloruro de potasio y/o cloruro de amonio disueltos en el solvente. La sal de cloruro del metal electropositivo y el cloruro de potasio y/o cloruro de amonio pueden en algunas realizaciones ser obtenidos entonces como producto sólido evaporando el solvente. Esta evaporación en ciertas realizaciones puede ser llevada a cabo utilizando la energía térmica en exceso o la energía producida en el presente método, por ejemplo en la etapa reductora (b) o la etapa de separación (c). En ciertas realizaciones, también se obtiene energía por la reacción de los productos de reacción sólidos de la etapa reductora (b) con el solvente en la etapa de extracción (c). En ciertas realizaciones, también esta energía puede ser utilizada en el presente método para las etapas que consumen energía, por ejemplo, la evaporación para la obtención de la sal de cloruro del metal electropositivo y cloruro de potasio y/o cloruro de amonio, la electrólisis en la al menos una unidad de regeneración, esto es, la regeneración electroquímica del metal electropositivo, o bombas.

25 El peroxodisulfato de potasio producido puede ser utilizado entonces como un agente de blanqueo y/o grabado. En ciertas realizaciones, posteriormente el cloruro de metal electropositivo y el cloruro de potasio y/o cloruro de amonio formados pueden experimentar, después de la separación del peroxodisulfato de potasio, un proceso de Down para la regeneración electroquímica del metal electropositivo. En este proceso, la energía eléctrica de las fuentes de poder renovables puede ser utilizada en algunas realizaciones para la regeneración del metal electropositivo.

30 En ciertas realizaciones de la invención, la EPM puede ser regenerada a partir de los productos de reacción que contienen carbono y/o los productos de reacción que contienen azufre oxidado. En tales procesos, puede utilizarse energía eléctrica a partir de fuentes de potencia renovables en algunas realizaciones para la regeneración del metal electropositivo. En realizaciones preferidas, el EPM es regenerado a partir de un carbonato del metal electropositivo del CCRPs. En realizaciones preferidas

5 adicionales, el carbonato de metal electropositivo es convertido por medio de ácido clorhídrico acuoso en cloruro del metal electropositivo el cual es convertido por electrólisis en un metal electropositivo que forma el metal electropositivo usado en la reacción exotérmica con el gas de chimenea. El cloruro generado durante la electrólisis puede ser reutilizado entonces para generar el ácido clorhídrico acuoso. También, el dióxido de carbono producido por la reacción del carbonato con ácido clorhídrico acuoso puede ser reutilizado o almacenado. En una realización posible, el metal electropositivo EPM puede ser regenerado a partir de productos de reacción en un circuito cerrado.

10 Después de la regeneración del EPM después del proceso de Down después de la precipitación de los aniones peroxodisulfato y/o después de la regeneración a partir de los CCRPs y/o los OSCRP, el EPM regenerado puede en algunas realizaciones ser reutilizado en el método de la presente invención. Para este propósito, el EPM regenerado puede en algunas realizaciones ser reciclado a la etapa de inicio (a) y/o etapa reductora (b). En realizaciones preferidas, el EPM es reciclado a la etapa reductora (b) cuando el EPM es agregado continuamente a la etapa reductora (b). En algunas realizaciones, el EPM regenerado puede ser transportado para una reacción exotérmica con el gas de chimenea en la etapa reductora (b) como un metal en forma sólida o forma líquida o como un hidruro en forma sólida.

La invención provee adicionalmente un aparato para desulfurización y descarbonización para uso en dicho método, comprendiendo dicho aparato para desulfurización y descarbonización:

- (a) al menos un iniciador para iniciar una reacción entre un metal electropositivo y los óxidos de azufre y el dióxido de carbono de dicho gas de chimenea
- 20 (b) al menos una cámara de reacción que tiene de medios enfriamiento adaptados para reducir los óxidos de azufre y el dióxido de carbono de dicho gas de chimenea en una reacción exotérmica con un metal electropositivo;
- (c) al menos una cámara de reacción adaptada para generar una primera suspensión que comprende productos de reacción que contienen carbono suspendido y productos de reacción que contienen azufre extrayendo los productos de reacción sólidos de la cámara de reacción (b) en un solvente.
- 25 (d) al menos una cámara de reacción adaptada para oxidar la primera suspensión para generar una segunda suspensión que comprende productos de reacción que contienen carbono suspendido y productos de reacción que contienen azufre oxidado; y
- (e) un separador adaptado para separar los productos de reacción que contienen azufre oxidado de los productos de reacción que contienen carbono.
- 30

En ciertas realizaciones, el al menos un iniciador es provisto dentro de la cámara de reacción (b).

35 En cierta realización, la cámara de reacción (b) puede comprender un quemador con un ignitor o juego de ignición o bujía de chispa, etc. Con este ignitor, la reacción exotérmica en la etapa reductora (b) puede ser iniciada en algunas realizaciones en el aparato de desulfuración y descarbonización, por ejemplo, en una cámara quemadora, una torre de quema o una torre de incineración utilizada como cámara de reacción (b).

40 En ciertas realizaciones, la cámara de reacción (b) en el aparato de desulfuración y descarbonización puede comprender un quemador para la reacción exotérmica en el método de la presente invención. Este quemador es usado en algunas realizaciones para inyectar el metal electropositivo en la cámara de reacción (b).

En ciertas realizaciones, la cámara de reacción (c) y/o la cámara de reacción (d) y/o la unidad de separación (e) es un reactor con agitación o un reactor de lecho fluidizado.

45 En ciertas realizaciones, la cámara de reacción (c) y/o la cámara de reacción (d) pueden comprender también un separador para separar al menos una parte de los productos de reacción que contienen carbono suspendido. Ejemplos de separadores adecuados que pueden ser usados como dichos separadores así como el separador (e) incluyen, pero no se limitan a filtros, centrifugas, tanques de sedimentación y otros medios de separación para la separación sólido-líquido conocida por la persona experimentada.

50 En ciertas realizaciones, la cámara de reacción (d) comprende un medio para burbujear aire u oxígeno. En ciertas realizaciones, la cámara de reacción (d) comprende medios para asperjar la primera suspensión hacia aire o en una atmósfera de oxígeno. En ciertas realizaciones, la cámara de reacción (d) comprende una salida para el gas después de burbujear o asperjar.

## ES 2 566 913 T3

En ciertas realizaciones, la cámara de reacción (b) y/o la cámara de reacción (c) comprenden una salida para productos gaseosos tales como monóxido de carbono o acetileno.

5 En ciertas realizaciones, la cámara de reacción (c) y la cámara de reacción (d) o la cámara de reacción (c), la cámara de reacción (d) y el separador (e) pueden ser combinados en una unidad, por ejemplo, un recipiente, planta, agitador, tanque, caldera, depósito, marmita o hervidor. Esto significa que la etapa de extracción (c) y la etapa de oxidación (d) o la etapa de extracción (c), la etapa de oxidación (d) y la etapa de separación (e) del método de la invención pueden llevarse a cabo en una unidad. También la cámara de reacción (c) puede ser combinada con el separador (e) y la cámara de reacción (d) puede ser separada, y también es posible que la cámara de reacción (c) este separada y la cámara de reacción (d) este combinada con el separador (e). Preferiblemente, la etapa de extracción (c), la etapa de oxidación (d) y la etapa de separación (e) del método de la invención puedan llevarse a cabo en una unidad, ahorrando así costes en equipo, así como costes de mantenimiento. Adicionalmente, combinando las tres etapas del proceso, también pueden reducirse las cantidades de reactivos, por ejemplo el solvente.

15 En ciertas realizaciones, el aparato de desulfurización y descarbonización y/o una planta que comprende dicho aparato puede comprender adicionalmente una etapa/unidad de oxidación anódica para producir una sal de peroxodisulfato a partir de los OSCRP's disueltos provistos por dicha unidad de separación. En realizaciones preferidas, la sal de peroxodisulfato es precipitada en o después de esta etapa para separación.

20 En ciertas realizaciones, el aparato de desulfurización y descarbonización puede comprender adicionalmente un primer medio regenerador adaptado para regenerar el EPM a partir de los CCRPs separados y/o un segundo medio de regeneración adaptado para regenerar el EPM a partir de los OSCRP's separados.

En ciertas realizaciones, el aparato de desulfurización y descarbonización puede comprender medios para reciclar el EPM regenerado.

25 Además, la invención provee un aparato de desulfurización y descarbonización en circuito cerrado para uso en dicho método, que comprende:

(a) al menos un iniciador para iniciar una reacción entre un metal electropositivo y los óxidos de azufre y el dióxido de carbono de dicho gas de chimenea

30 (b) al menos una cámara de reacción que tiene medios de enfriamiento adaptados para reducir los óxidos de azufre y el dióxido de carbono de dicho gas de chimenea en una reacción exotérmica con un metal electropositivo;

(c) al menos una cámara de reacción adaptada para generar una primera suspensión que comprende productos de reacción que contienen carbono y productos de reacción que contienen azufre extrayendo los productos de reacción sólidos de la cámara de reacción (a) en un solvente;

35 (d) al menos una cámara de reacción adaptada para oxidar la primera suspensión para generar una segunda suspensión que comprende productos de reacción que contienen carbono y productos de reacción que contienen azufre;

(e) al menos un separador adaptado para separar los productos de reacción que contienen azufre oxidado de los productos de reacción que contienen carbono suspendido; y

40 (f) al menos una unidad de regeneración adaptada para regenerar el metal electropositivo de los productos de reacción que contienen carbono separado y/o de los productos de reacción que contienen azufre oxidado separado.

En ciertas realizaciones, el al menos un iniciador está provisto dentro de la cámara de reacción (b).

45 En ciertas realizaciones la cámara de reacción (b) puede comprender un quemador con un ignitor o conjunto de ignición o bujía de chispa. Con este ignitor, la reacción exotérmica en la etapa reductora (b) puede ser iniciada en algunas realizaciones en el aparato de desulfurización y descarbonización, por ejemplo, una cámara quemadora, una torre quemadora o una torre de incineración usada como cámara de reacción (b).

50 En ciertas realizaciones, la cámara de reacción (b) en el aparato de desulfurización y descarbonización en circuito cerrado puede comprender un quemador para la reacción exotérmica en el método de la presente

## ES 2 566 913 T3

invención. Este quemador en algunas realizaciones se usa para inyectar el metal electropositivo en la cámara de reacción (b).

En ciertas realizaciones, la cámara de reacción (c) y/o la cámara de reacción (d) y/o el separador (e) es un reactor con agitación o un reactor de lecho fluidizado.

5 En ciertas realizaciones, la cámara de reacción (d) en el aparato de desulfurización y descarbonización en circuito cerrado puede comprender un medio para burbujear aire u oxígeno. En ciertas realizaciones, la cámara de reacción (d) comprende medios para asperjar la primera suspensión en el aire o en una atmósfera de oxígeno. En ciertas realizaciones, la cámara de reacción (d) comprende una salida para el gas después de burbujear o asperjar.

10 En ciertas realizaciones, la cámara de reacción (b) y/o la cámara de reacción (c) en el aparato de desulfurización y descarbonización en circuito cerrado comprenden adicionalmente una salida para productos gaseosos tales como monóxido de carbono o acetileno.

15 En ciertas realizaciones, la cámara de reacción (c) y la cámara de reacción (d) en el aparato de desulfurización y descarbonización en circuito cerrado o la cámara de reacción (c), la cámara de reacción (d) y la unidad de separación (e) en el aparato de desulfurización y descarbonización en circuito cerrado están combinados en una unidad. Esto significa que la etapa de extracción (c) y la etapa de oxidación (d) o la etapa de extracción (c), la etapa de oxidación (d) y la etapa de separación (e) del método de la invención pueden ser llevados a cabo en un recipiente. También la cámara de reacción (c) puede ser combinada con el separador (e) y la cámara de reacción (d) estar separada, y también es posible que la  
20 cámara de reacción (c) este separada y la cámara de reacción (d) este combinada con el separador (e). Preferiblemente, la etapa de extracción (c), la etapa de oxidación (d) y la etapa de separación (e) del método de la invención pueden llevarse a cabo en una unidad, ahorrando así costes de equipo, así como costes de mantenimiento. Adicionalmente, al combinar las tres etapas del proceso, también pueden reducir las cantidades de reactivos, como por ejemplo, el solvente.

25 En ciertas realizaciones, la cámara de reacción (c) y/o la cámara de reacción (d) pueden comprender también un separador para separar al menos una parte de los productos de reacción que contienen carbono suspendido. Ejemplos de separadores adecuados que pueden ser usados como tales separadores, así como el separador (e) incluyen, pero no se limitan a filtros, centrifugas, tanques de sedimentación y otros medios de separación para separación solido-líquido conocidos para la persona  
30 experimentada.

En ciertas realizaciones, el aparato de desulfurización y descarbonización en circuito cerrado puede comprender adicionalmente una etapa de oxidación anódica para producir una sal de peroxodisulfato a partir de los OSCRP's disueltos provistos en el separador (e). En realizaciones preferidas, la sal de peroxodisulfato es precipitada en o después de esta etapa para su separación.

35 En ciertas realizaciones, el aparato de desulfurización y descarbonización en circuito cerrado puede comprender medios para reciclar el EPM regenerado.

Adicionalmente, la invención provee para una planta de energía o una planta de acero o un horno de explosión o una planta para quema de residuos que comprende dicho sistema de desulfuración o dicho sistema de desulfurización en circuito cerrado.

40 En el presente método, aparato y aparato en circuito cerrado, también los halógenos incluidos en el gas de chimenea pueden ser separados en ciertas realizaciones formando sales de halógeno del metal electropositivo. Estas sales pueden ser entonces separadas solido-líquido junto con los CCRPs y/o OSCRP's y luego utilizados para la regeneración del metal electropositivo. Esto es particularmente importante cuando el presente método, aparato o aparato en circuito cerrado es aplicado a una planta de  
45 quema de residuos, donde se producen cantidades mayores de halógenos, por ejemplo, al quemar cloruro de polivinilo.

En realizaciones preferidas, el metal electropositivo EPM suministrado puede ser formado por metal litio el cual reduce el dióxido de carbono en la etapa reductora (b) después de que la reacción se inicia con un  
50 ignitor en la etapa de inicio (a) y produce diversos materiales que contienen carbono. Después de una hidrólisis preferida en la etapa de extracción (c) se precipita carbonato de litio. Si se forma carburo de litio en la etapa reductora (b) y se extrae en agua, pueden formarse acetileno. El hidróxido de litio producido en tal reacción entre carburo de litio y agua puede reaccionar entonces con dióxido de carbono en exceso transferido de la etapa reductora (b) hacia el solvente para formar carbonato de litio. En tal  
55 realización, la salida para el acetileno tiene que ser separada de una posible entrada para dióxido de carbono. También, puede haber  $SO_x$  contenido en el dióxido de carbono puesto que no afecta la reacción. En tales realizaciones preferidas, el metal litio también puede reaccionar con los óxidos de azufre en la

etapa reductora (b) el cual puede ser entonces hidrolizado en la etapa de extracción (c). Los productos de reacción que contienen azufre del metal litio pueden entonces, en realizaciones preferidas, ser oxidados con oxígeno o aire que contiene oxígeno en la etapa de oxidación (d) para producir sulfato de litio disuelto. Así, en realizaciones preferidas, el sulfato de litio disuelto puede ser separado del carbonato de litio precipitado. En tales realizaciones, el sulfato de litio formado puede ser oxidado adicionalmente por oxidación anódica a peroxodisulfato de litio. El peroxodisulfato en algunas realizaciones puede ser precipitado con cloruro de potasio en exceso para formar peroxodisulfato de potasio. El cloruro de litio formado y el cloruro de potasio remanente en algunas realizaciones pueden ser después de una precipitación por evaporación de solvente, electrolizados en un proceso de Down para regenerar el litio, el cual puede ser reciclado a la etapa reductora (b) en un proceso continuo. Adicionalmente, en tales realizaciones, el carbonato de litio formado y separado puede hacerse reaccionar con ácido clorhídrico acuoso para formar cloruro de litio. El cloruro de litio puede ser electrolizado para formar metal litio. Este metal litio también puede ser reciclado a la etapa reductora (b). El cloro formado durante la electrólisis puede ser utilizado para producir ácido clorhídrico acuoso, el cual puede ser utilizado de nuevo para reacción con carbonato de litio. En realizaciones adicionales, el carbonato de litio puede ser utilizado como fluido en otros procesos, como aditivo para cemento y acelerador del fraguado, como aditivo en cerámica de vidrio, esmaltes vítreos, en la industria de la construcción, electrólisis de aluminio, celdas de combustible, celdas de combustible de carbonato fundido, etc.

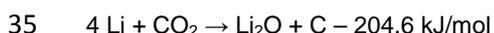
La invención será discutida ahora en más detalle adicionalmente en relación con ciertas realizaciones de ejemplo. Estas realizaciones de ejemplo están ilustradas adicionalmente en las figuras acompañantes.

En esas realizaciones de ejemplo el EPM usado en la etapa de inicio (a) y la etapa reductora (b) de un método de la presente invención es metal litio, y el solvente en la etapa de extracción (c) es agua.

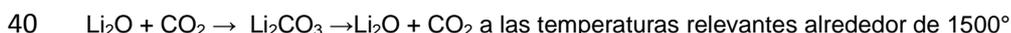
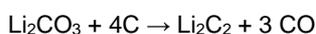
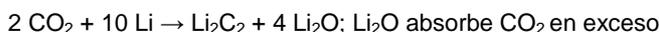
Una primera realización de ejemplo, mostrada en la figura 1, muestra un método preferido con cuatro recipientes para llevar a cabo las etapas (a) a (e) del método de la presente invención.

La cámara 1 de reacción del aparato 100 de desulfurización y descarbonización está adaptada para reducir los óxidos de azufre  $SO_x$  y el dióxido de carbono  $CO_2$  del gas FG de chimenea suministrado en una reacción altamente exotérmica con litio. El metal litio EPM puede ser quemado directamente en los óxidos de azufre  $SO_x$  y dióxido de carbono  $CO_2$  del gas FG de chimenea suministrado sin un proceso de separación previo. Antes de la introducción a la cámara 1 de reacción, los óxidos de nitrógeno pueden ser, pero no necesariamente son separados del gas FG de chimenea. En la cámara 1 de reacción, la reacción exotérmica puede ser iniciada utilizando el quemador con ignitor 8.

En esta realización, el litio puede reaccionar con dióxido de carbono en la etapa reductora (b) para reducirlo a compuestos valiosos, por ejemplo como sigue:



$\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2 \text{CO} + 172.5 \text{ kJ/mol}$ ; CO podría ser convertido entonces a metanol, ácido fórmico, etc.



calor de formación (298K):  $\text{Li}_2\text{O} = -597.90 \text{ kJ/mol}$ ;  $\text{Li}_2\text{CO}_3 = -1215.87 \text{ kJ/mol}$ .

Después de la hidrólisis de estos compuestos en la etapa de extracción (c) en la cámara de reacción 2, puede obtenerse una suspensión de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  fuertemente alcalina y ser suministrada a la etapa de oxidación (d) en la cámara 3 de reacción y la etapa de separación (e) en el separador 4. Adicionalmente, la siguiente reacción puede ocurrir durante la hidrólisis en la cámara 2 de reacción:



El hidróxido de litio así formado puede ser convertido a carbonato de litio si se introduce un gas adicional, tal como gas de chimenea, que contiene dióxido de carbono, en el etapa de extracción (c). También, el dióxido de carbono de la cámara 2 de reacción puede ser transportado hacia el solvente en la cámara 3

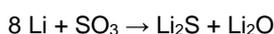
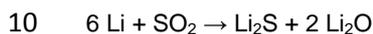
## ES 2 566 913 T3

de reacción y disuelto en ella de tal manera que el Li-OH, el cual también está en un estado de equilibrio con Li<sub>2</sub>O, reacciona con dióxido de carbono para formar Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Si se agrega dióxido de carbono adicional para reaccionar con el LiOH todavía presente, tal adición debería llevarse a cabo después de la separación del acetileno.

- 5 Adicionalmente, el gas FG de chimenea contiene usualmente también oxígeno, por ejemplo 3 - 4% de O<sub>2</sub>. El metal electropositivo Li reacciona con el O<sub>2</sub> y el Li<sub>2</sub>O reacciona con el CO<sub>2</sub> y forma Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Además de la reducción del dióxido de carbono, la reducción de óxidos de azufre también tiene lugar en la cámara 1 de combustión del sistema 100 de desulfurización.

Con el litio Li, por ejemplo, pueden tener lugar las siguientes reacciones:



15 También, estos productos de reacción pueden ser hidrolizados en la etapa de extracción (c) en la cámara 2 de reacción. De acuerdo con lo anterior, se genera una primera suspensión en la cámara 2 de reacción durante la etapa de extracción (c), la cual comprende CCRPs tal como Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y también SCRPs y otros productos tales como Li<sub>2</sub>S, Li<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>SO<sub>5</sub>, Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Li<sub>2</sub>O, LiOH, etc., así como algo de Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Cuando se forman LiOH y Li<sub>2</sub>O debido a la formación de carburo de litio en la etapa reductora (b), se prefiere que estos compuestos se hagan reaccionar con dióxido de carbono en la primera suspensión para formar carbonato de litio. Tal reacción con dióxido de carbono tiene lugar después de que el acetileno formado por la reacción de carburo de litio y agua es separado. El dióxido de carbono en esta etapa puede ser agregado con SO<sub>x</sub> lo cual no influye en la reacción. Durante la etapa de extracción, los SCRPs de litio son todos altamente solubles en agua. Por ejemplo, Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> o Li<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> son altamente solubles en agua. Por otro lado, el CCRP carbonato de litio predominantemente producido es sólo pobremente soluble en agua y lleva así a la formación de una suspensión. La primera suspensión es sometida a oxidación forzada en la cámara 3 de reacción en la etapa de oxidación (d) burbujeando aire u oxígeno a través de la suspensión, formando así predominantemente Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como OSCRP, el cual es soluble a una rata de 350 g/l a temperatura ambiente en agua, y así es disuelto en agua en la cámara 3 de reacción. Por otro lado, el carbonato de litio no será oxidado adicionalmente y forma partículas sólidas en la suspensión como CCRP.

30 La suspensión es transferida entonces a un separador 4. El separador 4 está adaptado para separar los OSCRP, por ejemplo Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, de los CCRPs, por ejemplo Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Al tener una suspensión en agua, los productos de reacción de la suspensión que contienen azufre permanecen en solución, mientras los productos de reacción que contienen carbono, en particular Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, precipitan con una rata de solubilidad muy baja de 13 g/l y pueden ser separados por filtración como un producto puro para reciclaje. Junto con el Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, también pueden precipitar en ciertas cantidades otras sales de litio ligeramente solubles como LiOH la cual no contiene azufre. En el separador 4 los CCRPs precipitados, por ejemplo Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, son filtrados de los OSCRP los cuales todavía están disueltos en agua. El separador 4 genera una solución enriquecida que contiene las sales de azufre de litio disueltas, predominantemente sulfato de litio (de aquí en lo adelante llamada solución de sulfato de litio). En la figura 1, la cámara 1 de reacción, la cámara 2 de reacción, la cámara de reacción 3 y el separador 4 forman el aparato 100 de desulfurización y descarbonización.

En algunos casos, al menos una parte del carbonato de litio o todo el carbonato de litio pueden ser separados ya antes o durante la etapa de oxidación (d), de tal manera que el separador 4 es combinado con la cámara 2 de reacción y/o la cámara 3 de reacción.

45 La suspensión se transfiere entonces al separador 4. El separador 4 está adaptado para separar los Oscar, por ejemplo Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a partir de los CCRPs, por ejemplo Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Al tener una suspensión en agua, los productos de reacción que contienen azufre de la suspensión permanecen en solución, mientras los productos de reacción que contienen carbono, en particular Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, precipitan con una tasa muy baja de solubilidad de 13 g/l y se puede filtrar como un producto puro para su reciclaje. Junto con el Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, también otras sales de litio escasamente solubles como LiOH que no contienen azufre pueden precipitar en ciertas cantidades. En el separador 4 el precipitado CCRPs, por ejemplo Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, se filtra desde los OSCRP que todavía está disueltos en el agua. El separador 4 produce una solución enriquecida que contiene sales de azufre de litio disueltas, predominantemente sulfato de litio (en lo sucesivo llamada solución de sulfato de litio). En la fig. 1, la cámara de reacción 1, la cámara de reacción 2, la cámara de reacción 3 y el separador 4 forman el aparato desulfurización y descarbonización.

[0087] En algunos casos, al menos parte del carbonato de litio o todo el carbonato de litio ya se puede separar antes o durante la etapa de oxidación (d), de manera que el separador 4 se combina con la cámara de reacción 2 y/o cámara de reacción 3.

5 La solución concentrada de sulfato de litio puede ser refinada por medios electroquímicos para hacer posible una regeneración de litio, esto es, el sulfato tiene que ser convertido a una forma no fácilmente soluble. Como se muestra en la figura 1 la solución enriquecida de sulfato de litio es suministrada a una etapa 5 de oxidación anódica la cual produce un peroxodisulfato a partir de la solución de sulfato de litio provista por el separador 4. La etapa 5 de oxidación anódica forma  $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_8$  altamente soluble el cual es suministrado a una etapa 12 de precipitación siguiente. En la etapa 12 de precipitación los aniones de peróxido sulfato son precipitados agregando cloruro de potasio KCl en esta realización de ejemplo para formar peróxido sulfato de potasio  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  con una baja rata de disolución de 50 g/l el cual precipita, dejando así detrás una mezcla de KCl/LiCl la cual puede ser utilizada para la producción electrolítica de metal litio. En otras realizaciones, puede utilizarse  $\text{NH}_4\text{Cl}$  en lugar de KCl.

15 Como puede verse en la figura 1, la mezcla de KCl/LiCl es suministrada a una unidad 7 de electrólisis para la producción electrolítica de metal litio en donde el cloruro de litio y el cloruro de potasio formados pueden experimentar un proceso de Down para la producción electroquímica del metal litio, el cual puede ser entonces reciclado para reutilización en la reacción exotérmica con el gas FG de chimenea en la cámara 1 de reacción. El peróxido sulfato de potasio  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  formado puede ser utilizado como un agente de blanqueo o como un agente de grabado, por ejemplo como un agente de grabado en la industria electrónica.

20 También los CCRPs separados por el separador 4 pueden ser utilizados para la regeneración del litio. Como puede verse en la figura 1, el carbonato de litio  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  es suministrado a una unidad 6 de conversión en donde el carbonato de litio es convertido por medio de ácido clorhídrico acuoso en cloruro de litio LiCl suministrado a la unidad 7 de electrólisis. El dióxido de carbono, que es producido en esta reacción, también puede ser reutilizado o almacenado. El cloruro de litio es convertido en la unidad 7 de electrólisis por electrólisis en metal litio el cual luego puede ser reciclado para reutilización en la reacción exotérmica con el gas FG de chimenea en la cámara 1 de reacción. Las etapas de reciclaje a partir de KCl/LiCl y  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  cierran el circuito para el metal litio.

30 Como puede verse en la figura 1 la etapa 5 de oxidación anódica, la etapa 12 de precipitación así como la unidad 7 de electrolisis forman medios de regeneración adaptados para regenerar el litio, el EPM, a partir de los OSCRP's separados. Adicionalmente, la unidad de conversión 6 así como la etapa 7 de electrólisis forman medios de regeneración adaptados para regenerar el litio EPM a partir de los CCRPs separados. Los primeros medios 6, 7 de regeneración adaptados para regenerar el metal EPM electropositivo, esto es litio, a partir de los CCRPs separados, y los segundos medios 5, 12, 7 de regeneración adaptados para regenerar el metal electropositivo EPM, esto es litio a partir de los OSCRP's forman una unidad 200 de regeneración la cual está adaptada para regenerar el metal electropositivo EPM litio de los CCRPs separados así como a partir de los OS-CRP's. Como puede verse en la figura 1, el sistema 100 de desulfurización y descarbonización y la unidad 200 de regeneración puede formar juntos un sistema 300 de desulfurización y descarbonización en circuito cerrado para llevar a cabo una desulfurización y captura de dióxido de carbono eficiente en energía a partir del gas FG de chimenea, en donde el EPM litio usado también es reciclado por medio de la unidad 200 de regeneración. Este sistema 300 de desulfurización en circuito cerrado puede ser utilizado por ejemplo en una planta de energía, una planta de acero, un horno de explosión o una planta para quema de residuos.

45 La figura 2 muestra otra realización de la presente invención. Como puede verse en la figura 2, en esta realización la cámara 2 de reacción, la cámara 3 de reacción y el separador 4 son reemplazados por un reactor 13 combinado. Con este reactor combinado, la etapa de extracción (b), la etapa de oxidación (c) y la etapa de separación (d) pueden ser llevadas a cabo todas en un recipiente. Las etapas y componentes adicionales corresponden a las etapas y componentes en la figura 1. Sin embargo, también es posible combinar solamente dos partes del aparato, esto es, la cámara 2 de reacción con el separador 4 o la cámara 2 de reacción con la cámara 3 de reacción o la cámara 3 de reacción con el separador 4, como se describió más arriba.

55 En las realizaciones de ejemplo anteriores, el metal litio Li regenerado puede ser transportado para la reacción exotérmica con el gas FG de chimenea como un metal en forma sólida o como un líquido o como hidruro de litio en forma sólida. El litio tiene una baja densidad y forma un material muy liviano el cual es incluso más liviano que el agua de tal manera que puede ser transportado fácilmente. En una realización posible, el litio regenerado es transportado como un metal en forma sólida o líquida. En una realización alternativa el litio es transportado como hidruro de litio en forma sólida. Adicionalmente, el metal litio Li puede ser procesado mecánicamente de manera fácil por esto que es relativamente blando y puede ser cortado con herramientas. Adicionalmente, el litio tiene la ventaja de que tiene uno de los puntos de fusión más bajos entre todos los metales lo que facilita la quema del litio en la cámara 1 de reacción. En una

## ES 2 566 913 T3

realización preferida, el litio es asperjado como líquido en la cámara 1 de reacción y precalentado antes de la aspersión.

5 El método y sistema de acuerdo con la presente invención no están restringidos al uso de litio como un metal electropositivo EPM si no que pueden utilizar otros metales electropositivos EPM tales como sodio, potasio, magnesio, calcio, estroncio, bario, aluminio, zinc, o aleaciones de los mismos. Se usan preferiblemente litio, magnesio, zinc, y aleaciones de los mismos, y el litio es particularmente preferido.

Con el presente método de desulfurización y de descarbonización, aparato de desulfurización y descarbonización y aparato de desulfurización y descarbonización en circuito cerrado, pueden obtenerse las siguientes ventajas:

10 La invención provee de un aparato que no solamente produce energía térmica y eléctrica sino también materiales químicos de partida que pueden ser utilizados para procesos de síntesis química posteriores.

15 En un aparato de acuerdo con las realizaciones de la presente invención puede utilizarse un metal electropositivo EPM, en particular litio, y sus derivados resultantes, para la captura de dióxido de carbono para producir carbonatos sólidos, en particular,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , y para desulfurización para producir productos de reacción SCRPs que contienen azufre, tales como  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ . Los productos de reacción SCRPs que contienen azufre son enriquecidos como sal en solución, en particular como sal de sulfato después de la oxidación. La sal de sulfato puede ser convertida electroquímicamente ha aniones peroxodisulfato de  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ . El peroxodisulfato puede ser utilizado como oxidante, por ejemplo, para grabado o blanqueado, 20 (a) puede ser convertido en cierto grado a monóxido de carbono CO y acetileno. El monóxido de carbono CO generado puede ser utilizado como base para la producción de metanol, syngas, ácido fórmico, etc., mientras que el acetileno puede ser utilizado como un material de partida para varios productos químicos finos tales como 1,4-butanodiol y un monómero de acetato de vinilo. En el sistema de acuerdo con la presente invención, la separación de  $\text{SO}_x$  del gas FG de chimenea no es necesaria puesto que puede ser 25 convertido por medio del metal electropositivo EPM, particularmente litio, en productos útiles.

30 En el aparato de acuerdo con la presente invención la desulfurización y captura de dióxido de carbono pueden lograrse en una secuencia de proceso sencilla. La separación de los componentes/productos de reacción individuales no consume energía adicional como es usual en los procesos de tratamiento de gas de chimenea. En particular las separación de los productos de reacción hace uso del hecho de que los productos de reacción SCRPs que contienen azufre oxidado pueden ser disueltos en un solvente, particularmente agua, mientras que los productos de reacción que contienen carbono precipitan, reduciendo así la demanda de energía para la separación hasta un nivel enorme. El sistema de acuerdo con la presente invención puede ser utilizado en particular para quemar gases naturales con alto contenido de azufre. En la cámara de reacción (b), tiene lugar una fuerte reacción exotérmica la cual libera energía térmica que puede exceder 500 °C, preferiblemente 1500 °C y puede, por ejemplo, 35 alimentar una turbina de vapor para generar electricidad. Alternativamente, la energía producida en esta reacción puede ser convertida por un intercambiador de calor. Esta energía térmica en el sitio puede ser utilizada para producir electricidad, pero también para alimentar en el sitio procesos intensos de energía térmica. El calor o vapor generados también pueden ser utilizados para otros procesos industriales, calentamientos de distritos u otras aplicaciones. Una ventaja adicional yace en el uso de un EPM en el método, el cuál puede ser producido a partir de fuentes de energía renovables, limitando así 40 adicionalmente la energía usada en el presente método en el sitio. Aunque la presente etapa reductora (b) en el presente método así como el método completo puede en principio ser llevado a cabo con hidrógeno, el uso del EPM provee la ventaja de que puede ser transportado fácilmente, generado fácilmente y no requiere equipo costoso, por ejemplo para evitar explosiones o para manipular altas presiones. 45

Adicionalmente, el gas de chimenea que contiene azufre puede en general ser reciclado por completo y limpiado sin utilizar ninguna energía adicional basada en carbono para retirar el óxido de azufre. En el aparato de desulfurización y descarbonización en circuito cerrado de la presente invención, además el EPM puede ser reciclado, limitando así la necesidad de EPM adicional y ahorrando así costes adicionales 50 así como residuos. Puesto que el EPM puede ser producido a partir de fuentes de energía renovables, el método presente puede ser usado para convertir gas de chimenea en productos valiosos sin uso excesivo de energía en el sitio y más bien puede incluso producir energía durante el tratamiento del gas de chimenea.

**REIVINDICACIONES**

1. Un método para llevar a cabo una desulfurización y descarbonización eficiente en energía de un gas de chimenea (FG) que comprende óxidos de azufre y dióxido de carbono comprendiendo las etapas de:
- 5 (a) iniciar una reacción entre un metal electropositivo (EPM) y los óxidos de azufre y el dióxido de carbono de dicho gas de chimenea (FG);
- (b) reducir los óxidos de azufre y el dióxido de carbono de dicho gas de chimenea (FG) simultáneamente en una reacción exotérmica con un metal electropositivo (EPM) y generando por lo tanto productos de carbono gaseosos reducidos y productos de reacción sólidos por enfriamiento;
- 10 (c) extraer los productos de reacción sólidos de la etapa reductora (b) en un solvente para generar una primera suspensión que comprende productos de reacción que contienen carbono suspendido y productos de reacción que contienen azufre;
- (d) oxidar la primera suspensión obtenida en la etapa (c) para generar una segunda suspensión que comprende productos de reacción que contienen carbono suspendido y productos de reacción que contienen azufre oxidado; y
- 15 (e) separar los productos de reacción que contienen azufre oxidado de los productos de reacción que contienen carbono suspendido,
- En donde el metal electropositivo (EPM) es un metal cuyo potencial de electrodo estándar con respecto al electrodo de hidrógeno estándar es menor de menos -0.5V.
- 20 2. El método de la reivindicación 1, en donde se lleva a cabo una etapa adicional de enfriamiento (b') después de la etapa reductora (b).
3. El método de la reivindicación 1, en donde los productos de reacción que contienen carbono suspendido son ya separados al menos parcialmente de la suspensión en la etapa de extracción (c) y/o la etapa de oxidación (d).
4. El método de la reivindicación 1,
- 25 en donde una energía térmica provista por la reacción exotérmica con dicho metal electropositivo (EPM) en la etapa reductora (b) se usa para alimentar un generador que está adaptado para producir electricidad.
5. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde se produce monóxido de carbono como un producto en la etapa reductora (b).
- 30 6. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde se produce acetileno como un producto en la etapa de extracción (c) para extraer los productos de reacción de dicha etapa reductora (b).
7. El método de la reivindicación 1, en donde en la etapa de separación (e) los productos de reacción que contienen azufre oxidado son todos disueltos en el solvente después de la etapa de oxidación (d) y los productos de reacción que contienen carbono suspendido son todos precipitados después de dicha etapa
- 35 (d).
8. El método de acuerdo con la reivindicación 1,
- en donde, después de la etapa de separación (e), los productos de reacción que contienen azufre oxidado disueltos experimentan una oxidación anódica para producir un peroxodisulfato soluble, en donde los aniones peroxodisulfato son precipitados agregando cloruro de potasio y/o cloruro de amonio en exceso para formar peroxodisulfato de potasio y/o peroxodisulfato de amonio y una mezcla de sal de cloruro de metal electropositivo y cloruro de potasio y/o cloruro de amonio.
- 40 9. El método de acuerdo con la reivindicación 8,
- en donde el cloruro de metal electropositivo formado y cloruro de potasio y/o cloruro de amonio experimentan un proceso de Down para la regeneración electroquímica del metal electropositivo (EPM).
- 45 10. El método de acuerdo con la reivindicación 1,

## ES 2 566 913 T3

en donde el metal electropositivo (EPM) es regenerado a partir de los productos de reacción que contienen carbono suspendido y/o los productos de reacción que contienen azufre oxidado.

11. El método de acuerdo con la reivindicación 9 o 10, en donde la energía eléctrica a partir de fuentes de energía renovable es usada para la regeneración del metal electropositivo (EPM).

5 12. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la etapa de oxidación (d) se lleva a cabo burbujeando aire u oxígeno a través de la suspensión.

13. Un aparato (100) de desulfurización y descarbonización para uso en el método de la reivindicación 1, comprendiendo dicho aparato de desulfurización:

10 (a) al menos un iniciador para iniciar una reacción entre un metal electropositivo (EPM) y los óxidos de azufre y el dióxido de carbono de dicho gas de chimenea (FG);

(b) al menos una cámara (1) de reacción que tiene medios de enfriamiento adaptados para reducir los óxidos de azufre y el dióxido de carbono de dicho gas de chimenea (FG) en una reacción exotérmica con un metal electropositivo;

15 (c) al menos una cámara (2) de reacción adaptada para generar una primera suspensión que comprende productos de reacción que contienen carbono suspendido y productos de reacción que contienen azufre extrayendo los productos de reacción sólidos de la cámara (b) de reacción en un solvente;

(d) al menos una cámara (3) de reacción adaptada para oxidar la primera suspensión para generar una segunda suspensión que comprende productos de reacción que contienen carbono suspendido y productos de reacción que contienen azufre oxidado; y

20 (e) al menos un separador (4) adaptado para separar los productos de reacción que contienen azufre oxidado de los productos de reacción que contienen carbono suspendido, en donde el metal electropositivo (EPM) es un metal cuyo potencial de electrodo estándar con respecto a él electrodo de hidrógeno estándar es menor de -0.5V.

25 14. El aparato (100) de desulfurización y descarbonización de acuerdo con la reivindicación 13, en donde la cámara (1) de reacción (b) comprende un quemador (8).

15. El aparato (100) de desulfurización y descarbonización de acuerdo con la reivindicación 13, en donde la cámara (2) de reacción (c) y la cámara (3) de reacción (d), la cámara (2) de reacción (c) y el separador (4) (e), la cámara (3) de reacción (d) y el separador (4) (e) o la cámara (2) de reacción (c), la cámara (3) de reacción (d) y el separador (4) (e) están combinados en una unidad.

30 16. El aparato (100) de desulfurización y descarbonización de acuerdo con la reivindicación 13 que comprende además una etapa (5) de oxidación anódica para producir una sal de peroxodisulfato a partir de los productos de reacción que contienen azufre oxidado disueltos provistos por dichos separador (d).

35 17. El aparato (100) de desulfurización y descarbonización de acuerdo con la reivindicación 13, que comprende adicionalmente primeros medios (6, 7) de regeneración adaptados para regenerar el metal electropositivo (EPM) a partir de los productos de reacción que contienen carbono suspendido separados y/o según los medios (5, 12, 7) de regeneración adaptados para regenerar el metal electropositivo (EPM) a partir de los productos de reacción que contienen azufre oxidado separados.

18. El aparato (100) de desulfurización y descarbonización de acuerdo con la reivindicación 13, en donde la cámara (3) de reacción (d) comprende un medio para burbujear aire u oxígeno.

40 19. El aparato (100) de desulfurización y descarbonización de acuerdo con la reivindicación 13, en donde la cámara (1) de reacción (b) y/o la cámara (2) de reacción (c) y/o la cámara (3) de reacción (d) comprende una salida (10; 11) para productos gaseosos.

45 20. Un aparato (300) de desulfurización y descarbonización en circuito cerrado para uso en el método de la reivindicación 10 que comprende un aparato de acuerdo con la reivindicación 13 que comprende adicionalmente:

## ES 2 566 913 T3

(f) al menos una unidad (200) de regeneración adaptada para regenerar el metal electropositivo (EPM) a partir de los productos de reacción que contienen carbono suspendidos y separados y/o a partir de los productos de reacción que contienen azufre oxidado separados.

- 5 21. Una planta de energía o una planta de acero o un horno de explosión o una planta para quema de residuos que comprende el aparato (100) de desulfurización y descarbonización de la reivindicación 13 o el aparato (300) de desulfurización y descarbonización en circuito cerrado de la reivindicación 20.

FIG 1

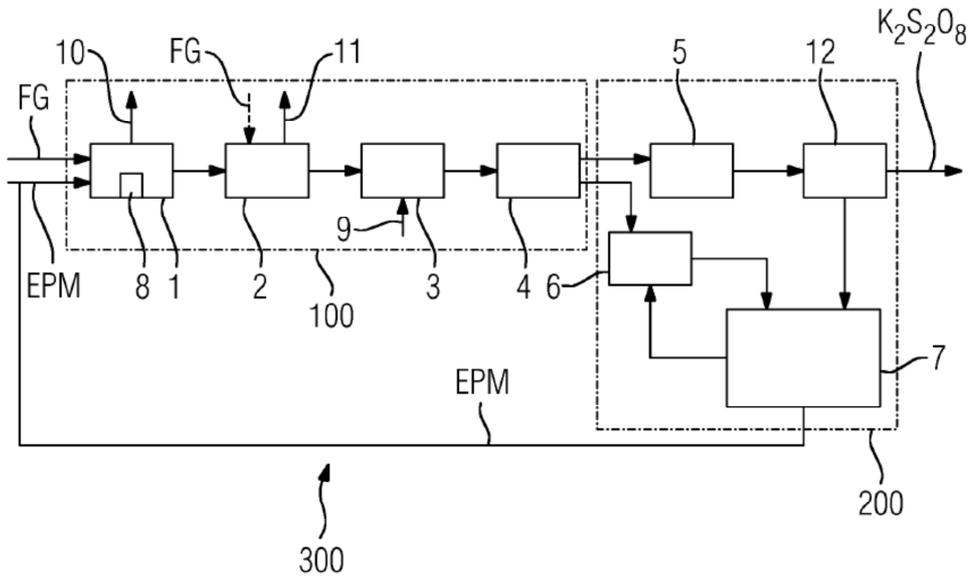


FIG 2

