

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 592 703**

51 Int. Cl.:

**F23J 15/00** (2006.01)

**F23J 15/02** (2006.01)

**F23L 7/00** (2006.01)

**F22B 31/04** (2006.01)

**F23C 6/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.07.2011 PCT/US2011/044656**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.03.2012 WO12027036**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.07.2011 E 11741026 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.08.2016 EP 2609369**

54 Título: **Sistema de generación de vapor que tiene múltiples cámaras de combustión y depuración de gas de combustión en seco**

30 Prioridad:

**23.08.2010 US 861328**

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

**01.12.2016**

73 Titular/es:

**SAUDI ARABIAN OIL COMPANY (100.0%)  
1 Eastern Avenue  
Dhahran 31311**

72 Inventor/es:

**NIASS, TIDJANI**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 592 703 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

Sistema de generación de vapor que tiene múltiples cámaras de combustión y depuración de gas de combustión en seco

5

**Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un método y sistema para emisiones mejoradas a partir de un sistema de generación de vapor que tiene una unidad integrada de depuración de gas de combustión. Más específicamente, la presente invención proporciona un método y sistema para generación de vapor que emplea el uso de cámaras de multi-combustión de oxi-caldera que tienen sistemas avanzados para el control de temperatura que contribuyen a reducir las emisiones de NO<sub>x</sub>.

10

**Antecedentes de la invención**

15

La generación de vapor a través de la combustión de combustibles que contienen nitrógeno y azufre conduce a emisiones de contaminantes tales como óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) y óxidos de azufre (SO<sub>x</sub>) a la atmósfera. Se sabe que las emisiones de NO<sub>x</sub> y SO<sub>x</sub> a la atmósfera tienen un impacto negativo sobre el medio ambiente. Por ejemplo, NO<sub>x</sub> y SO<sub>x</sub> son responsables de lluvias ácidas y agotamiento de ozono, que afectan al medio ambiente ya que reducen la calidad del aire y provocan la muerte de la vegetación. También pueden ser responsables de problemas graves de salud humana en caso de una exposición prolongada a estos contaminantes.

20

Debido a los impactos negativos que se han mencionado anteriormente, los gobiernos del mundo llevan a cabo un seguimiento y control de las emisiones contaminantes, e imponen restricciones en cuanto a los niveles máximos de emisiones atmosféricas basándose en el tamaño y tipo de las plantas de combustión. Diversos procesos se encuentran disponibles para abordar la retirada de NO<sub>x</sub> y SO<sub>x</sub> de los gas de combustión. Estos procesos incluyen precipitadores para retirar el polvo y la ceniza, reactores catalíticos y no catalíticos para retirar NO<sub>x</sub> y lavadores secos o húmedos para retirar SO<sub>x</sub>. Esta asociación de diversas tecnologías con el fin de retirar los contaminantes es normalmente muy costosa, en términos de costes de inversión y operación, ya que la mayoría de estas tecnologías generan un sub-producto como resultado de la depuración de gas de combustión. Una forma de reducir el coste de la retirada de contaminantes consiste en integrar la depuración de gas de combustión en la caldera y reducir la cantidad de sub-productos generados por medio de la unidad de tratamiento de gas de combustión.

25

30

El cambio climático es otra cuestión que está acaparando mayor interés, con énfasis particular en las emisiones de gases de efecto invernadero, ya que son consideradas el principal causante. Generalmente, la combustión de combustibles fósiles tales como petróleo, carbón o gas natural produce dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), que se suma a los gases de efecto invernadero. Diversas tecnologías se encuentran en desarrollo para mitigar las emisiones de CO<sub>2</sub>. Entre estas tecnologías, se prevé que CCS (Captura y Fijación de CO<sub>2</sub>) como una de las soluciones más eficaces para reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera. La tecnología de oxi-combustión es parte de las tecnologías de captura de CO<sub>2</sub> y se considera una de las rutas más rentables para capturar CO<sub>2</sub> por la fijación o la Recuperación de Petróleo Mejorada (EOM).

35

40

La tecnología de oxi-combustión usa oxígeno (generalmente corrientes formadas por más de un 75 % de oxígeno) en lugar de aire para llevar a cabo la combustión y producir una corriente de CO<sub>2</sub> altamente concentrada que sea más fácil de capturar en comparación con la tecnología de lavado de amina convencional. Esto se puede lograr por medio de retirada de nitrógeno del aire y, por consiguiente, producir un caudal de gas de combustión que sea de cuatro a cinco veces menor que el gas de combustión de combustión de aire convencional. En la oxi-combustión, debido a que el caudal de gas de combustión es muy bajo, la concentración de SO<sub>x</sub> es elevada, lo que permite una retirada mejorada debido al elevado gradiente de SO<sub>x</sub>. Esto puede simplificar la desulfuración de gas de combustión y reducir drásticamente su coste. Además, la retirada de nitrógeno del aire evita la formación de NO<sub>x</sub> térmico por medio de la oxidación de nitrógeno en los sistemas de combustión de aire. El documento FR-2850733 divulga un sistema de oxi-caldera que genera vapor que comprende una unidad de desulfuración de gas de combustión.

45

50

La retirada de nitrógeno del aire también aumenta la temperatura del gas de combustión en la cámara de combustión, lo cual impacta drásticamente en la transferencia de calor. Por ejemplo, en una caldera de aire convencional en la que aproximadamente un 35 % de la energía liberada en la cámara de combustión se usa para vaporizar el agua que circula en las paredes, la temperatura de los gas de combustión es de aproximadamente 1300 °C, mientras que la temperatura de los gas de combustión en una oxi-caldera con la misma extracción de energía es de aproximadamente 3650 °C. Obviamente, esta temperatura no es compatible con los materiales convencionales usados para diseñar calderas. Para evitar esta temperatura de nivel elevado, normalmente se sugiere reciclar parte del gas de combustión que abandona la caldera hasta la cámara de combustión con el fin de reducir la temperatura del gas de combustión hasta temperaturas aceptables. Esta solución resulta útil, pero tiene el inconveniente principal de reducir la eficiencia térmica de la oxi-caldera ya que el gas de combustión reciclado actúa únicamente como moderador de temperatura.

55

60

65

Sería deseable disponer de un proceso mejorado para generar vapor a partir de la combustión de un combustible

que contiene azufre con oxígeno, al tiempo que se minimiza el tamaño del equipo y se reducen las emisiones de NO<sub>x</sub> y SO<sub>x</sub>. Sería ventajoso regenerar el adsorbente usado para retirar los productos de azufre con el fin de reciclar el adsorbente de nuevo al interior del sistema.

## 5 Sumario de la invención

La presente invención va destinada a un método y sistema que satisface al menos una de estas necesidades. La presente invención incluye un método y sistema para generar vapor al tiempo que reduce las emisiones.

10 En una realización, el método de generación de vapor incluye proporcionar un vapor de gas enriquecido en oxidante que tiene un contenido de oxígeno de un 21 a un 100 % en volumen, preferentemente de un 75 % a un 100 % en volumen, someter a combustión al menos una parte de un vapor combustible que puede contener azufre y/o nitrógeno, que puede ser un residuo pesado de petróleo y/o gas combustible, en presencia de la corriente de gas enriquecido en oxidante en una zona de combustión para producir un gas de combustión y calor, en el que la zona  
15 de combustión está formada por al menos cámaras de combustión, en la que cada cámara de combustión tiene un gradiente de temperatura interna; y regular dichos gradientes de temperatura interna de cada cámara de combustión usando uno o varios intercambiadores de calor que preferentemente están colocados en las paredes de las cámaras de combustión de forma que la temperatura de los gas de combustión en la salida de las cámaras de combustión está dentro de un intervalo de temperatura predeterminado de 800 a 1400 ° Celsius, en el que dichos  
20 intercambiadores de calor emplean el uso de agua (en forma de agua líquida y/o vapor), en el que la entalpía del agua aumenta a través del intercambio de calor con los gas de combustión procedentes de las cámaras de combustión. El gas de combustión se puede introducir en la cámara de depuración de gas de combustión para producir una tercera corriente de producto formada por un adsorbente gastado y gas de combustión desulfurado, en el que el gas de combustión desulfurado tiene cantidades reducidas de óxidos de azufre ("SO<sub>x</sub>"), en comparación  
25 con el gas de combustión que penetra en dicha cámara de depuración de gas de combustión, teniendo la cámara de depuración de gas de combustión una cantidad de adsorbente presente en la misma que está operativo para retirar al menos parte de SO<sub>x</sub> del gas de combustión que penetra en dicha cámara de depuración de gas de combustión. El adsorbente gastado se recicla hasta la cámara de depuración de gas de combustión. Una parte de la corriente de reciclaje de adsorbente gastado se envía por medio de un regenerador para producir un adsorbente regenerado y el adsorbente regenerado se combina con el resto de la corriente de reciclaje de adsorbente gastado antes del  
30 reciclaje hasta la cámara de depuración de gas de combustión. En una realización, los gradientes de temperatura interna se regulan sin reciclar ninguna parte del gas de combustión o el gas de combustión desulfurado en el interior de la zona de combustión.

35 En otra realización, las cámaras de combustión pueden estar configuradas en serie, estando cada cámara de combustión separada de otra cámara de combustión por al menos uno de los intercambiadores de calor.

En otra realización, el método de generación de vapor incluye proporcionar una corriente de gas enriquecido en oxígeno que tiene un contenido de oxígeno de un 21 a un 100 % en volumen y someter a combustión una parte de  
40 la corriente de combustible en presencia de una corriente de gas enriquecido en oxidante en una primera cámara de combustión para generar una primera corriente de producto, comprendiendo la primera corriente de producto un combustible no sometido a combustión y gas de combustión, comprendiendo la corriente de combustible una fuente de combustible que tiene azufre. Se pueden usar uno o varios intercambiadores de calor para retirar calor de la primera corriente de producto de manera que la temperatura de la primera corriente de producto permanezca dentro  
45 de un intervalo de 800 a 1400 ° Celsius, a medida que se introduce en una segunda cámara de combustión y además someter a combustión el combustible no sometido a combustión para producir una segunda corriente de producto, teniendo la segunda corriente de producto una cantidad mayor de gas de combustión en comparación con la primera corriente de producto. Similarmente, se pueden usar uno o varios intercambiadores de calor para retirar calor de la segunda corriente de producto, de forma que la temperatura de la segunda corriente de producto permanezca dentro del intervalo de 800 a 1400 ° Celsius, a medida que se introduce en la cámara de depuración de  
50 gas de combustión para producir una tercera corriente de producto formada por adsorbente gastado y gas de combustión desulfurado, en el que el gas de combustión desulfurado tiene cantidades reducidas de SO<sub>x</sub>, en comparación con el gas de combustión del interior de la segunda corriente de producto, teniendo la cámara de depuración de gas de combustión una cantidad de adsorbente presente en la misma que está operativo para retirar  
55 al menos una parte de SO<sub>x</sub> de la segunda corriente de producto. La tercera corriente de producto se introduce después en un primer precipitador y la tercera corriente de producto se puede separar en una corriente de adsorbente gastado y una corriente de gas de combustión depurado, enviándose preferentemente la corriente de gas de combustión depurado a una unidad de recuperación de CO<sub>2</sub>. En otra realización, la corriente de gas de combustión depurado se puede liberar a la atmósfera. De manera concurrente, se calienta agua para aumentar la entalpía del agua. Preferentemente, el agua absorbe el calor producido a partir de las cámaras de combustión a medida que el agua se transforma en vapor o vapor sobrecalentado, dependiendo de las condiciones iniciales del agua (por ejemplo, líquida o gaseosa).

65 Preferentemente, el adsorbente tiene tamaños de partícula de sólido dentro del intervalo de 50 a 500 micrómetros. Los adsorbentes sólidos preferidos incluyen óxido de calcio ("CaO") y/o óxido de magnesio ("MgO"). Preferentemente, las cámaras de combustión primera y segunda tienen agua que circula dentro de las paredes de

- 5 cada cámara para regular la temperatura dentro de cada cámara de combustión. Preferentemente, las paredes incluyen tubos de membrana y aletas soldadas que conectan los tubos de membrana. La temperatura dentro de cada cámara está preferentemente dentro del intervalo de aproximadamente 1000 °C a aproximadamente 1400 °C. En una realización, se puede introducir un agente reductor en una cámara de depuración de gas de combustión con el fin de reducir la concentración de NO<sub>x</sub> de la tercera corriente de producto en comparación con la segunda corriente de producto. Los agentes reductores preferidos incluyen amoníaco, urea y sus combinaciones. Adicionalmente, es preferible que el agente reductor se disperse homogéneamente por toda la cámara de depuración de gas de combustión.
- 10 En otra realización, se puede introducir la corriente de gas de combustión depurado en el interior de un segundo precipitador para retirar cantidades adicionales de adsorbente antes de enviar la corriente de gas de combustión depurado a la unidad de recuperación de CO<sub>2</sub> o a la atmósfera. En una realización preferida, el primer precipitador puede ser un ciclón, y se puede seleccionar un segundo precipitador a partir del grupo que consiste en un tipo de precipitador electrostático, un tipo de filtro de mangas de tela y sus combinaciones. En otra realización, el método
- 15 puede comprender la introducción de la corriente de gas de combustión depurado en un intercambiador de calor para transferir energía térmica desde la corriente de gas de combustión hasta el fluido objetivo antes del envío de la corriente de gas de combustión depurado hasta la unidad de recuperación de CO<sub>2</sub> o a la atmósfera, en el que el fluido objetivo está seleccionado entre el grupo que consiste en vapor saturado y agua.
- 20 En otra realización de la presente invención, el método puede incluir además la introducción de la corriente de adsorbente gastado y gas reductor gastado; introducción del gas reductor gastado hasta una unidad de recuperación de azufre; y reciclar el adsorbente generado hasta la cámara de depuración de gas de combustión.
- 25 El sistema para generar vapor incluye un sistema de suministro de oxidante, una primera y segunda cámaras de combustión, un primer y segundo intercambiador de calor, una cámara de depuración de gas de combustión, una unidad de precipitación, un tanque de almacenamiento de adsorbente, una línea de descarga, una línea de alimentación de gas reductor, una unidad de regeneración y una línea de descarga de azufre. El sistema de suministro de oxidante puede ser para proporcionar una corriente de gas enriquecido en oxidante que tiene un contenido de oxígeno de un 21 a un 100 % en volumen. Los sistemas preferidos de suministro de oxidante incluyen
- 30 procesos de separación de aire que tienen separación criogénica de aire, separación de aire por oscilación de presión y unidades de separación de aire por oscilación de temperatura. La primera cámara de combustión está preferentemente en comunicación fluida con el sistema de suministro de oxidante, de manera que la primera cámara de combustión está operativa para someter a combustión una parte de la corriente de combustible en presencia de la corriente de gas enriquecido en oxidante para generar una primera corriente de producto formada por gas de
- 35 combustión y combustible no sometido a combustión. El primer intercambiador de calor está preferentemente en comunicación fluida con la primera cámara de combustión, de forma que el primer intercambiador de calor se puede operar para retirar calor a partir de la primera corriente de producto de forma que la temperatura de la primera corriente de producto se mantiene dentro de un intervalo deseado.
- 40 La segunda cámara de combustión está preferentemente en comunicación fluida con el primer intercambiador de calor, de manera que la segunda cámara de combustión está operativa para someter a combustión una parte del combustible no sometido a combustión de la primera corriente de producto para producir una segunda corriente de producto, en el que la segunda corriente de producto tiene una cantidad mayor de gas de combustión en comparación con la primera corriente de producto. El segundo intercambiador de calor está preferentemente en
- 45 comunicación fluida con la segunda cámara de combustión, de forma que el segundo intercambiador de calor está operativo para retirar calor a partir de la segunda corriente de producto de forma que la temperatura de la segunda corriente de producto se mantiene dentro de un intervalo deseado. La cámara de depuración de gas de combustión está preferentemente en comunicación fluida con el segundo intercambiador de calor, teniendo la cámara de depuración de gas de combustión una cantidad de adsorbente presente en la misma que está operativo para retirar
- 50 al menos una parte de SO<sub>x</sub> de la segunda corriente de producto para producir una tercera corriente de producto, comprendiendo la tercera corriente de producto un gas de combustión desulfurado y un adsorbente gastado, teniendo el gas de combustión desulfurado cantidades reducidas de SO<sub>x</sub>, en comparación con el gas de combustión del interior de la segunda corriente de producto. La unidad de precipitación está preferentemente en comunicación fluida con la cámara de depuración de gas de combustión para retirar el adsorbente gastado del gas de combustión
- 55 desulfurado para producir una corriente de adsorbente gastado y una corriente de gas de combustión depurado.
- 60 El tanque de almacenamiento de adsorbente está preferentemente en comunicación fluida con la unidad de precipitación para recibir la corriente de adsorbente gastado. La línea de descarga está preferentemente en comunicación fluida con la unidad de precipitación para enviar la corriente de gas de combustión depurado hasta la unidad de recuperación de CO<sub>2</sub> o a la atmósfera. La línea de alimentación del gas reductor está preferentemente en comunicación fluida con la cámara de depuración de gas de combustión para introducir el gas reductor en la cámara de depuración de gases. La unidad de regeneración está preferentemente en comunicación fluida con el tanque de almacenamiento de adsorbente, la línea de alimentación de gas reductor y la cámara de depuración de gas de combustión. La unidad de regeneración que está operativa para regenerar una parte de la corriente de adsorbente
- 65 gastado por medio del contacto de una parte de la corriente de adsorbente gastado con un gas reductor para producir un adsorbente regenerado y un gas reductor gastado, en el que el adsorbente regenerado se combina

después con la corriente de adsorbente gastado restante antes del reciclaje de nuevo a la cámara de depuración de gas de combustión. La línea de descarga de azufre está preferentemente en comunicación fluida con la unidad de regeneración, en la que la línea de descarga de azufre puede estar operativa para introducir el gas reductor gastado en una unidad de recuperación de azufre.

5 En una realización de la presente invención, el adsorbente es un sólido que tiene tamaños de partícula dentro del intervalo de 50 a 500 micrómetros. Los adsorbentes sólidos preferidos incluyen CaO y/o MgO. En una realización, las cámaras de combustión primera y segunda tienen agua que circula dentro de las paredes de cada cámara para regular la temperatura dentro de cada cámara de combustión. Preferentemente, las paredes incluyen tubos de membrana y aletas soldadas que conectan los tubos de membrana. En una realización, la temperatura dentro de cada cámara está dentro de un intervalo de aproximadamente 800 °C hasta aproximadamente 2500 °C; preferentemente de 800 °C a aproximadamente 1400 °C. En una realización, se puede introducir un agente reductor en la cámara de depuración de gas de combustión con el fin de reducir la concentración de NO<sub>x</sub> de la tercera corriente de producto, en comparación con la segunda corriente de producto. Los agentes reductores preferidos incluyen amoníaco, urea y sus combinaciones. Adicionalmente, es preferible que el agente reductor se disperse homogéneamente por toda la cámara de depuración de gas de combustión.

En otra realización de la presente invención, la unidad de precipitación incluye un primer precipitador que está operativo para retirar sustancialmente todo el adsorbente gastado del gas de combustión desulfurado. En otra realización, el sistema puede además incluir un tercer intercambiador de calor en comunicación fluida con la unidad de precipitación y la línea de descarga, estando el tercer intercambiador de calor operativo para transferir energía térmica desde la corriente de gas hasta el fluido objetivo antes del envío de la corriente de gas de combustión depurado hasta la unidad de recuperación de CO<sub>2</sub>, en el que el fluido objetivo está seleccionado entre el grupo que consiste en vapor saturado y agua líquida.

#### 25 **Breve descripción del dibujo**

Estas y otras características, aspectos y ventajas de la presente invención se comprenderán mejor con respecto a la siguiente descripción, reivindicaciones y dibujos adjuntos. Debe apreciarse que, no obstante, los dibujos únicamente ilustran diversas realizaciones de la invención y, por tanto, no se consideran limitantes del alcance de la invención tal y como se puede admitir para otras realizaciones igualmente eficaces.

La Figura 1 es una realización de la presente invención.

#### 35 **Descripción detallada**

Aunque se describe la invención en conexión con diversas realizaciones, se comprende que no se pretende limitar la invención a esas realizaciones. Por el contrario, se pretende abarcar todas las alternativas, modificaciones y equivalencia como puede quedar incluido dentro del alcance de la invención definido por las reivindicaciones adjuntas.

En la Figura 1, el combustible 2 y la corriente de gas enriquecido en oxidante 4 penetran en la zona de combustión CZ y se alimentan en la primera cámara de combustión 10, en la que el combustible 2 experimenta combustión para producir un gas de combustión y calor. En una realización, la corriente de gas enriquecido 4 con oxidante tiene un contenido de oxígeno entre un 75 % y un 100 % de oxígeno en volumen. Este nivel mayor de contenido de oxígeno proporciona un nivel mayor de desulfuración con respecto a los niveles más bajos de contenido de oxígeno. En una realización preferida, el calor se transfiere parcialmente a una mezcla de agua líquida y vapor circulante dentro de las paredes de la primera cámara de combustión 10. Preferentemente, las paredes de la primera cámara de combustión 10 son de tubos de tipo membrana que tienen tubos conectados por aletas soldadas. La temperatura dentro de la primera cámara de combustión 10 se puede ajustar por medio del control del caudal de combustible 2 y corriente de gas enriquecido en oxidante 4 que penetra en la primera cámara de combustión 10. En una realización, se mantiene la temperatura dentro de un intervalo de 800 a 2500 grados Celsius. En otra realización, la temperatura se mantiene dentro de un intervalo de 1000 a 1400 grados Celsius, con el fin de contribuir a evitar la formación de NO<sub>x</sub>. El gas de combustión, que en algunas realizaciones puede incluir combustible que no ha reaccionado y oxígeno, abandona la primera cámara de combustión 10 por medio de la línea 12, pasa a través de un primer intercambiador de calor HX1 a un caudal predeterminado tal que la temperatura del gas de combustión saliente se mantiene entre 200 y 1600 grados Celsius. El gas de combustión penetra después en la segunda cámara de combustión 20 por medio de la línea 14, en la que el combustible adicional se somete a combustión para producir gas de combustión adicional y calor. Si no existe suficiente combustible que no ha reaccionado u oxígeno en la línea 14, entonces se puede añadir una corriente de regeneración o combustible 6 y/o oxidante 8 a la segunda cámara de combustión 20. De forma similar al comportamiento de la primera cámara de combustión 10, el gas de combustión abandona la segunda cámara de combustión 20 por medio de la línea 22 y pasa a través del segundo intercambiador de calor HX2 a un caudal predeterminado tal que la temperatura del gas de combustión en la línea 24 se mantiene entre 200 y 1600 grados Celsius.

65 El gas de combustión enfriado penetra en la cámara de depuración de gas de combustión en seco 30 y se pone en

contacto con un adsorbente 26 con el fin de retirar los óxidos de azufre del gas de combustión. El adsorbente 26 es un sólido y podría ser de cualquier tipo que permitiese la retirada de óxidos de azufre a partir de los gas de combustión. Preferentemente, el adsorbente 26 se podrá recuperar con el fin de reducir la producción de sub-productos. En una realización, el tamaño de partícula del adsorbente 26 puede estar entre 50 y 500 micrómetros. Los adsorbentes a modo de ejemplo incluyen MgO y CaO.

En una realización, la cámara de depuración de gas de combustión en seco 30 está equipada con uno o más inyectores que permiten la dispersión homogénea del adsorbente dentro de la cámara de depuración de gas de combustión en seco 30. El gas de combustión reciclado se puede usar para mejorar la dispersión del adsorbente dentro de la cámara de depuración de gas de combustión en seco 30. Dependiendo de la temperatura del gas de combustión en la línea 24, las paredes de la cámara de depuración de gas de combustión en seco 30 pueden o no ser de tipo membrana como la primera cámara de combustión 10 y la segunda cámara de combustión 20. En realizaciones en las que la temperatura del gas de combustión en la línea 24 está entre 800 y 1100 grados Celsius, se puede inyectar un agente reductor tal como urea o amoníaco en la cámara de depuración de gas de combustión en seco 30 junto con un adsorbente 26 con el fin de retirar el óxido de nitrógeno.

El gas de combustión y el adsorbente gastado viajan hasta el primer precipitador 40 por medio de la línea 32. En una realización, el primer precipitador 40 es un ciclón. El primer precipitador 40 separa los gas de combustión del adsorbente gastado. Los gas de combustión depurado pueden, en ocasiones, contener partículas de adsorbente fino. En estas situaciones, los gas de combustión depurado se envían a un segundo precipitador 50 por medio de la línea 42 con el fin de retirar las partículas adsorbentes restantes. Los ejemplos de segundo precipitador 50 pueden incluir un tipo de precipitador electrostático o un tipo de filtro de mangas de tela. Las partículas adsorbentes retiradas se evacúan a través de la línea 51 y se envían con el adsorbente retirado desde el primer precipitador 40 por medio de la línea 44 hasta el tanque de almacenamiento de adsorbente 60. Los gas de combustión depurado abandonan el segundo precipitador 50 a través de la línea 52 y pasan a través de uno o varios intercambiadores de calor (HX3, HX4). Preferentemente, el tercer intercambiador de calor HX3 se alimenta con vapor saturado para producir vapor sobre-calentado que se puede alimentar al primer intercambiador de calor HX1 o segundo intercambiador de calor HX2. Preferentemente, el cuarto intercambiador de calor HX4 se alimenta con agua líquida con el fin de aumentar su temperatura antes de usar en las paredes de la primera cámara de combustión 10 y/o segunda cámara de combustión 20.

Tras pasar a través del tercer intercambiador de calor HX3 y cuarto intercambiador de calor HX4, el gas de combustión depurado se separa en dos corrientes, con una corriente de reciclaje 56 que se usa para contribuir a reciclar el adsorbente regenerado de nuevo hasta la cámara de depuración de gas de combustión en seco 30. La corriente 58 de recuperación de CO<sub>2</sub> se puede enviar a una unidad de recuperación de dióxido de carbono para un proceso adicional, o alternativamente se puede liberar a la atmósfera.

El adsorbente gastado viaja desde el primer precipitador 40 hasta el tanque de adsorbente 60 por medio de la línea 44. En una realización preferida, los gases producidos desde otras partes del sistema, tales como nitrógeno o gas de combustión depurado, se pueden usar para transportar el adsorbente gastado a través del sistema. Desde el tanque de almacenamiento de adsorbente 60, el adsorbente gastado viaja hasta el regenerador de adsorbente 70 por medio de la línea 62, en la que el adsorbente gastado se pone en contacto con un gas de regeneración 64. El regenerador de adsorbente 70 puede ser cualquier reactor que permita el contacto eficaz del adsorbente gastado y el gas de regeneración, tal como un lecho fluidizado, lecho fijo o reactor de lecho móvil. Los gases de regeneración preferidos incluyen hidrógeno, metano, etano, propano y sus combinaciones. Cualquier otro hidrocarburo ligero que sea operativo para reaccionar con el adsorbente también se puede usar como gas de regeneración. El gas de regeneración gastado abandona el regenerador de adsorbente 70 por medio de la línea 74 y se puede enviar hasta una unidad de recuperación de azufre (no mostrada). El adsorbente regenerado abandona el regenerador de adsorbente 70 y se puede combinar con la corriente de reciclaje 56 en ruta hasta la cámara de depuración de gas de combustión en seco 30.

En una realización alternativa, se puede reciclar una parte del adsorbente gastado de nuevo hasta la cámara de depuración de gas de combustión en seco 30 por medio de la línea 61 antes del envío hasta el regenerador de adsorbente 70. Esto permite que el adsorbente se use múltiples veces, lo cual mejora ventajosamente la eficacia de desulfuración del sistema.

En una realización alternativa, el tercer intercambiador de calor HX3 no se requiere, ya que la adsorción de óxidos de azufre dentro de la cámara de depuración de gas de combustión en seco 30 tiene lugar a una temperatura que no es compatible con el sobre-calentamiento de la corriente tras la cámara de depuración de gas de combustión en seco 30. Por ejemplo, en una realización en la que la temperatura dentro de la línea 32 es igual o menor que el punto de ebullición del agua, no se requiere el tercer intercambiador de calor HX3.

#### Ejemplo 1

En este ejemplo, se usa óxido de magnesio (MgO) como adsorbente seco para retirar el óxido de azufre de los gas de combustión producidos. El sistema experimenta combustión de un residuo pesado de petróleo que tiene una

concentración (basada en la masa) de acuerdo con la Tabla 1.

**Tabla I. Composición de combustible en ppm**

Carbono	Hidrógeno	Azufre	Nitrógeno	Metales
84	9	6	1	290e-6

5 El Valor de Calentamiento Bajo (LHV), que representa la cantidad de energía presente en el combustible, se estima en 38 MJ/kg. El sistema se diseña para producir aproximadamente 100 MW de vapor sobrecalentado a 480 °C y 80 bar. La composición de oxidante se proporcionar en la Tabla II basada en la masa.

**Tabla II. Composición de oxidante**

Oxígeno	Nitrógeno	Argón
95	3	2

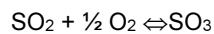
10 Basándose en la composición de combustible y la composición de oxidante, la composición de gas de combustión que abandona la zona de combustión y antes de la cámara de depuración de gas de combustión en seco se muestra en la Tabla III basada en la masa.

**Tabla III. Composición de gas de combustión**

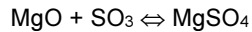
CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	Ar
68,41	23,16	1,92	2,02	2,67	1,83

15 La temperatura a la entrada de la cámara de depuración de gas de combustión en seco se ajustó en 1000 °C con el fin de optimizar la adsorción de óxidos de azufre. La reacción básica para la adsorción y regeneración del adsorbente es:

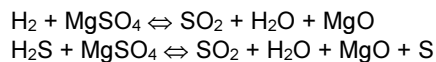
Oxidación de SO<sub>2</sub>:



25 Adsorción de SO<sub>3</sub>:



30 Regeneración del adsorbente usado:



35 Se puede usar un catalizador con el fin de aumentar la conversión de SO<sub>2</sub> en la reacción de oxidación. Este catalizador puede ser cualesquiera materiales que tengan la propiedad de mejorar la oxidación de SO<sub>2</sub> hasta SO<sub>3</sub> (por ejemplo un óxido de cerio CeO. El gas de regeneración es una mezcla de hidrógeno H<sub>2</sub> y ácido sulfhídrico H<sub>2</sub>S.

40 La relación molar entre magnesio y azufre de combustible (Mg/S) se ajustó de acuerdo con el tiempo de residencia del adsorbente en la cámara de depuración de gas de combustión en seco. Con una relación de Mg/S de nueve y un tiempo de residencia de la cámara de depuración de gas de combustión en seco de dos segundos, se puede lograr una relación de desulfuración de un 94 %. La Tabla IV muestra la composición del gas de combustión depurado resultante basada en la masa.

**Tabla IV: Composición de gas de combustión desulfurado**

CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	Ar
70,17	23,76	1,97	2,07	0,16	1,87

45 Ejemplo 2

50 Se llevó a cabo el mismo procedimiento para el Ejemplo 2, con la excepción de que los niveles de oxígeno de la corriente de oxidante se aumentaron hasta 100 %. La Tabla V y la Tabla VI siguientes proporcionan un resumen de la temperatura, caudales, datos de composición resultantes de diversas corrientes por todo el sistema.

**Tabla V: Temperatura, caudal y datos de composición de diversas corrientes**

Corriente	4	2	12	22
Temperatura (°C)	25	230	1344	1344

Caudal (kg/s)	4,2	1,3	5,8	12
<b>Composición de la corriente (% en peso)</b>				
CO <sub>2</sub>			71,22	72,57
H <sub>2</sub> O			23,90	22,46
SO <sub>2</sub>			2,77	2,83
O <sub>2</sub>	100		0,12	2,14
N <sub>2</sub>				
Ar				
H <sub>2</sub> S				
MgO				
MgSO <sub>4</sub>				
CeO <sub>2</sub>				
Combustible		100		

**Tabla VI: Temperatura, caudal y datos de composición para corrientes adicionales**

Corriente	26	32	58	61	64	74	72
Temperatura (°C)	20	695	180	695	1128	700	700
Caudal (kg/s)	0,004	17,34	12	5,34	1,36	1,52	1,2
<b>Composición de la corriente (% en peso)</b>							
CO <sub>2</sub>	38,3	74,55	74,55	76,9	40,86	36,36	
H <sub>2</sub> O		23,07	23,07		13,3	14,31	
SO <sub>2</sub>		0,17	0,17		1,18	9,85	
O <sub>2</sub>	11,7	2,2	2,2				
N <sub>2</sub>							
Ar							
H <sub>2</sub> S					15,12	10,03	
H <sub>2</sub>					0,38	0,27	
MgO	45	0,004		48,5			69,84
MgSO <sub>4</sub>		0,004		44,47			21,61
CeO <sub>2</sub>	5	0,001		7,04			8,56
S					29,16	29,18	
Combustible							

- 5 Aunque se ha descrito la invención junto con sus realizaciones específicas, muchas alternativas, modificaciones y variaciones resultarán evidentes para los expertos en la técnica a la luz de la descripción anterior. Por consiguiente, se pretende abarcar todas las citadas alternativas, modificaciones y variaciones ya que se encuentran dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas. La presente invención puede comprender de manera apropiada, consistir o consistir esencialmente en los elementos divulgados y se puede poner en práctica en ausencia de un elemento no divulgado.
- 10



## REIVINDICACIONES

1. Un método para la generación de vapor que tiene emisiones reducidas, comprendiendo el método:

- 5 (a) proporcionar una corriente de gas enriquecido en oxidante (4) que tiene un contenido de oxígeno de un 21 a un 100 % en volumen;
- (b) someter a combustión al menos una parte de la corriente de combustible (2) en presencia de la corriente de gas enriquecido en oxidante en una zona de combustión (CZ) para producir un gas de combustión y calor, en donde la corriente de combustible comprende impurezas seleccionadas entre el grupo que consiste en nitrógeno, azufre y sus combinaciones, en donde la zona de combustión está formada por al menos dos cámaras de combustión (10, 20), y en donde la cámara de combustión tiene un gradiente de temperatura interna;
- 10 (c) regular dichos gradientes de temperatura interna de cada cámara de combustión usando una pluralidad de intercambiadores de calor (HX1, HX2) de manera que la temperatura del gas de combustión a la salida de las cámaras de combustión esté dentro de un intervalo de temperatura predeterminado de 800 a 1400 ° Celsius, en donde dichos intercambiadores de calor emplean el uso de agua, en la entalpía del agua aumenta, teniendo el agua una fase, estando la fase seleccionada entre el grupo que consiste en fase gaseosa, fase líquida o sus combinaciones; y
- (d) introducir el gas de combustión dentro de una cámara de depuración de gas de combustión (30) para producir una tercera corriente de producto formada por adsorbente gastado y gas de combustión desulfurado, en donde el gas de combustión desulfurado tiene cantidades reducidas de SO<sub>x</sub> en comparación con el gas de combustión, teniendo la cámara de depuración de gas de combustión una cantidad de adsorbente (26) contenida en la misma que está operativa para retirar al menos una parte de SO<sub>x</sub> del gas de combustión; y
- (e) recircular el adsorbente gastado de nuevo hasta la cámara de depuración de gas de combustión en donde la etapa de reciclaje del adsorbente gastado comprende enviar una parte de una corriente de reciclaje de adsorbente gastado a través de un regenerador de adsorbente (70) para producir un adsorbente regenerado, y combinar el adsorbente regenerado con el resto de la corriente de reciclaje de adsorbente gastado antes de una entrada de la cámara de depuración de gas de combustión.

2. El método de la reivindicación 1, en el que la etapa (c) se logra sin el reciclaje de ninguna parte del gas de combustión o del gas de combustión desulfurado en el interior de la zona de combustión (CZ).

3. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en el que al menos dos cámaras de combustión (10, 20) están configuradas en serie estando cada cámara de combustión separada de otra cámara de combustión por al menos uno de dichos intercambiadores de calor (HX1, HX2).

4. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que la corriente de gas enriquecido con oxidante tiene un contenido de oxígeno de un 75 a un 100 % en volumen.

5. El método de la reivindicación 4, que además comprende:

- someter a combustión una parte de la corriente de combustible en presencia de la corriente de gas enriquecida en oxidante en una primera de al menos dos cámaras de combustión (10) para generar una primera corriente de producto, comprendiendo la primera corriente de producto el gas de combustión y un combustible no sometido a combustión, comprendiendo la corriente de combustible una fuente de combustible que tiene azufre, estando seleccionada opcionalmente la fuente de combustible entre el grupo que consiste en residuo pesado de petróleo, fuelóleo, combustibles para calderas y gas combustible;
- retirar calor a partir de la primera corriente de producto de manera que la temperatura de la primera corriente de producto permanezca dentro de un intervalo de 800 a 1400 ° Celsius;
- introducir la primera corriente de producto en una segunda de al menos dos cámaras de combustión (20) y someter a combustión de forma adicional el combustible no sometido a combustión para producir una segunda corriente de producto, teniendo la segunda corriente de producto una cantidad mayor de gas combustible en comparación con la primera corriente de producto;
- retirar calor de la segunda corriente de producto de manera que la temperatura de la segunda corriente de producto permanezca dentro de un intervalo de 800 a 1400 ° Celsius;
- introducir la segunda corriente de producto en la cámara de depuración de gas de combustión (30) para producir la tercera corriente de producto formada por adsorbente gastado y gas de combustión desulfurado, en donde el gas de combustión desulfurado tiene cantidades menores de SO<sub>x</sub> en comparación con el gas de combustión dentro de la segunda corriente de producto, teniendo la cámara de depuración de gas de combustión una cantidad de adsorbente (26) contenida en la misma que está operativo para retirar al menos una parte de SO<sub>x</sub> de la segunda corriente de producto, opcionalmente en donde la segunda corriente de producto es introducida en la cámara de depuración de gas de combustión en presencia de un agente reductor, estando operativo el agente reductor para retirar al menos una parte del NO<sub>x</sub> de la segunda corriente de producto de manera que el gas fluido desulfurado tenga cantidades menores de NO<sub>x</sub> en comparación con el gas de combustión dentro de la segunda corriente de producto;
- poner en contacto agua con calor para aumentar la entalpía del agua, en donde el calor está seleccionado entre el grupo que consiste en calor retirado de la primera corriente de producto, calor retirado de la segunda corriente

- de producto o sus combinaciones, teniendo el agua una fase, estando la fase seleccionada entre el grupo que consiste en fase gaseosa, fase líquida o sus combinaciones; e introducir la tercera corriente de producto en un primer precipitador (40) y separar la tercera corriente de producto en una corriente de adsorbente gastado y una corriente de gas de combustión depurado, y enviar la corriente de gas de combustión depurado a una unidad de recuperación de CO<sub>2</sub> o a la atmósfera.
- 5
6. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que el gas de combustión se introduce en la cámara de depuración de gas de combustión (30) en presencia de un agente reductor en la etapa (d), en donde el agente reductor está operativo para retirar al menos una parte de NO<sub>x</sub> del gas de combustión, de manera que el gas fluido desulfurado tenga cantidades menores de NO<sub>x</sub> en comparación con el gas de combustión.
- 10
7. El método de las reivindicaciones 5 o 6, en el que el agente reductor está seleccionado entre el grupo que consiste en amoníaco, urea, y sus combinaciones, y/o el agente reductor se dispersa homogéneamente por toda la cámara de depuración de gas de combustión.
- 15
8. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-4, 6 y 7, que además comprende:
- introducir la tercera corriente de producto en un primer precipitador (40) y separar la tercera corriente de producto en una corriente de adsorbente gastado y una corriente de gas de combustión depurado, y enviar la corriente de gas de combustión depurado a una unidad de recuperación de CO<sub>2</sub> o a la atmósfera.
- 20
9. El método de la reivindicación 8, que además comprende:
- introducir la corriente de gas de combustión depurado en un segundo precipitador (50) para retirar cantidades adicionales del adsorbente (26) antes de enviar la corriente de gas de combustión depurado a la unidad de recuperación de CO<sub>2</sub> o a la atmósfera.
- 25
10. El método de la reivindicación 9, en el que el primer precipitador (40) es un ciclón, y en el que el segundo precipitador (50) está seleccionado entre el grupo que consiste en un tipo de precipitador electrostático, un tipo de filtro de mangas de tela y sus combinaciones.
- 30
11. El método de cualquiera de las reivindicaciones 8-10, que además comprende:
- introducir la corriente de gas de combustión depurado en un intercambiador de calor (HX3) para transferir energía térmica desde la corriente de gas de combustión depurado hasta un fluido objetivo antes de enviar la corriente de gas de combustión depurado hasta la unidad de recuperación de CO<sub>2</sub>, en donde el fluido objetivo está seleccionado entre el grupo que consiste en vapor saturado y agua líquida.
- 35
12. El método de cualquiera de las reivindicaciones 8-11, que comprende además:
- poner en contacto la corriente de adsorbente gastado con un gas reductor, tal como hidrógeno, metano, etano, propano, un gas combustible de refinado y sus combinaciones, dentro de la unidad de regeneración para producir un adsorbente regenerado y un gas reductor gastado; e introducir el gas reductor gastado en una unidad de recuperación de azufre.
- 40
- 45
13. Un sistema de oxi-caldera de generación de vapor que comprende:
- un sistema de suministro de oxidante para proporcionar una corriente de gas enriquecido en oxidante (4) que tiene un contenido de oxígeno de un 75 a un 100 % en volumen;
- 50 una primera cámara de combustión (10) en comunicación fluida con el sistema de suministro de oxidante, en donde la primera cámara de combustión está operativa para someter a combustión una parte de la corriente de combustible (2) en presencia de la corriente de gas enriquecida en oxidante para generar una primera corriente de producto formada por el gas de combustión y un combustible no sometido a combustión;
- 55 un primer intercambiador de calor (HX1) en comunicación fluida con la primera cámara de combustión, en donde el primer intercambiador de calor está operativo para retirar calor de la primera corriente de producto de manera que la temperatura de la primera corriente de producto se mantiene dentro de un intervalo deseado;
- una segunda cámara de combustión (20) en comunicación fluida con el primer intercambiador de calor, en donde la segunda cámara de combustión está operativa para someter a combustión una parte del combustible no sometido a combustión de la primera corriente de producto para generar una segunda corriente de producto, en donde la segunda corriente de producto tiene una cantidad mayor de gas de combustión en comparación con la primera corriente de producto;
- 60 un segundo intercambiador de calor (HX2) en comunicación fluida con la segunda cámara de combustión, en donde el segundo intercambiador de calor está operativo para retirar calor de la segunda corriente de producto de forma que la temperatura de la segunda corriente de producto se mantiene dentro de un intervalo deseado;
- 65 una cámara de depuración de gas de combustión (30) en comunicación fluida con el segundo intercambiador de calor, teniendo la cámara de depuración de gas de combustión una cantidad de adsorbente (26) contenida en la

- misma que está operativo para retirar al menos una parte de SO<sub>x</sub> de la segunda corriente de producto para producir una tercera corriente de producto, comprendiendo la tercera corriente de producto un gas de combustión desulfurado y un adsorbente gastado, teniendo el gas de combustión desulfurado cantidades reducidas de SO<sub>x</sub> en comparación con el gas de combustión dentro de la segunda corriente de producto;
- 5 una unidad de precipitación (40, 50) en comunicación fluida con la cámara de depuración de gas de combustión para retirar el adsorbente gastado del gas de combustión desulfurado para producir una corriente de adsorbente gastado y una corriente de gas de combustión depurado;
- un tanque de almacenamiento de adsorbente (60) en comunicación fluida con la unidad de precipitación para recibir la corriente de adsorbente gastado;
- 10 una línea de descarga (42, 52) en comunicación fluida con la unidad de precipitación para enviar la corriente de gas de combustión depurado a una unidad de recuperación de CO<sub>2</sub> o a la atmósfera;
- una línea de alimentación de gas reductor en comunicación fluida con la cámara de depuración de gas de combustión para introducir el gas reductor en la cámara de depuración de gas de combustión;
- 15 una unidad de regeneración (70) en comunicación fluida con el tanque de almacenamiento de adsorbente, la línea de alimentación de gas reductor y la cámara de depuración de gas de combustión, estando operativa la unidad de regeneración para regenerar una parte de la corriente de adsorbente gastado por medio de contacto de una parte de la corriente de adsorbente gastado con un gas reductor para producir un adsorbente regenerado y un gas reductor gastado, en donde el adsorbente regenerado se combina con la corriente de adsorbente gastado restante antes del reciclaje de nuevo a la cámara de depuración de gas de combustión; y
- 20 una línea de descarga de azufre (74) en comunicación fluida con la unidad de regeneración, estando operativa la línea de descarga de azufre para introducir un gas reductor gastado en una unidad de recuperación de azufre.
14. El sistema de la reivindicación 13, en el que la unidad de precipitación (40, 50) comprende un primer precipitador (40), estando operativo el primer precipitador para retirar sustancialmente todo el adsorbente gastado del gas de combustión desulfurado.
- 25
15. El sistema de cualquiera de las reivindicaciones 13-14, que además comprende:
- un tercer intercambiador de calor (HX3) en comunicación fluida con la unidad de precipitación (40) y la línea de descarga (42), estando operativo el tercer intercambiador de calor para transferir energía térmica desde la corriente de gas de combustión hasta un fluido objetivo antes de enviar la corriente de gas de combustión depurado hasta la unidad de recuperación de CO<sub>2</sub> o a la atmósfera, en donde el fluido objetivo está seleccionado entre el grupo que consiste en vapor saturado y agua líquida.
- 30
- 35

FIG. 1

