

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 695 554**

51 Int. Cl.:

B01D 53/50 (2006.01)
F23C 10/10 (2006.01)
F23J 15/00 (2006.01)
C10L 10/04 (2006.01)
F23C 10/00 (2006.01)
F23J 7/00 (2006.01)
F23C 9/00 (2006.01)
F23L 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.05.2011 PCT/FI2011/050429**
87 Fecha y número de publicación internacional: **24.11.2011 WO11144806**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.05.2011 E 11783134 (7)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.09.2018 EP 2571601**

54 Título: **Procedimiento de captura de óxidos de azufre a partir del gas de combustión de una caldera de CFB de combustión de oxcombustible**

30 Prioridad:

17.05.2010 FI 20105537

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.01.2019

73 Titular/es:

**SUMITOMO SHI FW ENERGIA OY (100.0%)
Metsänneidonkuja 8
02130 Espoo, FI**

72 Inventor/es:

**ERIKSSON, TIMO;
KUIVALAINEN, REIJO y
HILTUNEN, MATTI**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 695 554 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

Procedimiento de captura de óxidos de azufre a partir del gas de combustión de una caldera de CFB de combustión de oxcombustible.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de captura de óxidos de azufre a partir del gas de combustión de una caldera de lecho fluidizado circulante (CFB) de combustión de oxcombustible según el preámbulo de la reivindicación independiente adjunta. La presente invención se refiere, por lo tanto, a un procedimiento de reducción de las emisiones de óxido de azufre de una caldera de lecho fluidizado circulante de
10 combustión de oxcombustible, que comprende las etapas de: alimentar una primera corriente que comprende combustible carbonoso que contiene azufre a un horno de la caldera; alimentar una segunda corriente que comprende CaCO_3 al horno; alimentar una corriente de oxígeno sustancialmente puro al horno para realizar la combustión del combustible, mediante la cual se forma SO_2 y SO_3 y se produce gas de combustión que consiste principalmente en dióxido de carbono y agua; descargar el gas de combustión del horno a un canal de gas de
15 combustión superior; reciclar una primera parte del gas de combustión desde el canal de gas de combustión superior de nuevo al horno y descargar una segunda parte del gas de combustión desde el canal de gas de combustión superior a través de un canal de descarga.

20 La combustión de un combustible carbonoso, tal como carbón, se realiza según la práctica convencional en el horno de una caldera de CFB en un lecho fluidizado que comprende material inerte, tal como arena, y aditivo reductor de dióxido de azufre, tal como piedra caliza. Se introduce gas fluidizante, habitualmente aire, a través de una rejilla inferior del horno para fluidizar el material del lecho y oxidar el combustible. Paralelamente, el azufre presente en el combustible se oxida formando principalmente dióxido de azufre (SO_2), que puede ser perjudicial si se emite al medio ambiente en grandes cantidades. Una parte del SO_2 se convierte en trióxido de azufre (SO_3),
25 que es especialmente perjudicial cuando se combina con agua (H_2O) dando ácido sulfúrico (H_2SO_4), que puede producir corrosión en el canal para gas de combustión a temperaturas inferiores al punto de rocío ácido.

A las elevadas temperaturas predominantes en el horno de una caldera de CFB, normalmente de 750°C a 900°C , el carbonato de calcio (CaCO_3) de la piedra caliza se calcina habitualmente dando óxido de calcio (CaO), que
30 convierte SO_2 y SO_3 en sulfato de calcio (CaSO_4), es decir, yeso, que puede retirarse del horno junto con las cenizas producidas en la combustión. Si el contenido de dióxido de carbono (CO_2) en el horno es superior a un determinado límite y la temperatura es lo suficientemente baja, también es posible que el carbonato de calcio no se calcine proporcionando CaO , sino que se conviertan el SO_2 y el SO_3 directamente mediante el CaCO_3 dando CaSO_4 .

35 La combustión de oxcombustible es un procedimiento conocido aunque aún en desarrollo para realizar la combustión de combustible mediante un oxidante que consiste en oxígeno y gas de combustión reciclado. El propósito de la oxcombustión es producir gas de combustión que consiste principalmente en CO_2 y H_2O , con cantidades más reducidas de otros gases, tales como oxígeno, argón y nitrógeno. Puede eliminarse el vapor de
40 agua del gas de combustión mediante condensación, después de lo cual el gas de combustión consiste principalmente (por ejemplo, en un 90%) en CO_2 . Por lo tanto, es relativamente sencillo separar, enfriando y comprimiendo, el CO_2 del gas de combustión en forma líquida o supercrítica, que después puede transportarse a un almacenamiento final.

45 Una planta de caldera de combustión de oxcombustible es complicada, en comparación con una planta de caldera convencional para la combustión con aire, presentando una unidad de separación de aire (ASU) para producir oxígeno y una unidad de procesamiento de CO_2 (CPU) para separar CO_2 del gas de combustión. La caldera misma puede diseñarse de forma que parezca en gran medida una caldera de CFB de combustión con
50 aire normal y permita también operarla en modo de combustión con aire. En modo de combustión de oxcombustible, una gran parte del gas de combustión se recicla de nuevo al horno a fin de reemplazar el nitrógeno presente en el gas oxidante del modo de combustión con aire. Por lo tanto, la temperatura de combustión, así como la velocidad de fluidización y la eficacia de transferencia de calor pueden mantenerse casi invariables. Como mayor diferente con la combustión con aire, el caudal del gas de combustión extraído desde la
55 planta de caldera en el modo de combustión de oxcombustible, debido al reciclaje del gas de combustión, es solo una fracción, normalmente el 25-35%, del caudal del gas de combustión descargado desde el horno.

En ausencia de nitrógeno en el gas oxidante, las concentraciones máximas teóricas de diversas impurezas gaseosas, tales como SO_x , son múltiples en comparación con la combustión con aire. Esto significa que si se
60 aplica el mismo límite superior para las impurezas que en la combustión con aire (como ppm o mg/m^3), la eficacia de captura debería ser mucho mayor. También es posible que se requiera una eficacia de captura de SO_x elevada, por ejemplo, para evitar la disolución de SO_2 en el CO_2 líquido o supercrítico producido en la CPU.

Una eficacia de reducción de azufre relativamente satisfactoria puede obtenerse en calderas de CFB convencionales únicamente alimentando aditivo reductor de dióxido de azufre, habitualmente piedra caliza
65 (carbonato de calcio), directamente al horno. No obstante, a fin de lograr una eficacia de reducción del 98% o superior en el horno, el aditivo reductor debe alimentarse el horno en abundancia con respecto al azufre presente

en el combustible; normalmente se requiere una relación molar Ca/S de hasta 4 o 5 con carbones con un porcentaje de azufre reducido. Con dichas relaciones Ca/S, la ceniza del fondo y la ceniza volante descargadas del horno pueden contener una cantidad elevada de CaO en exceso, normalmente más del 20%, lo que dificulta la utilización o la eliminación de las cenizas. La calcinación de cantidades excesivas de piedra caliza para formar óxido de calcio también puede reducir la eficacia térmica de la caldera. En el documento DE 3546465 se divulga un procedimiento de reducción de las emisiones de óxido de azufre de una caldera de lecho fluidizado en circulación de combustión de oxcombustible que tiene las características especificadas en el preámbulo de la reivindicación 1.

La patente US nº 4.309.393 divulga un procedimiento de reducción de azufre para una caldera de lecho fluidizado de combustión con aire en el que se añade piedra caliza al horno en relaciones Ca/S que varían de 1 a 1,5, a fin de proporcionar una reducción de azufre del 30 al 60% en el horno. Las cenizas producidas en el horno, que contienen una cantidad considerable de CaO, se recogen y se tratan para su utilización en otra etapa de reducción de azufre dispuesta en el conducto para gas de combustión aguas abajo del horno.

La patente US nº 7.427.384 divulga un procedimiento de reducción de azufre para una caldera de lecho fluidizado de combustión con aire en el que se reduce en primer lugar dióxido de azufre alimentando carbonato de calcio al horno a una relación Ca/S de como máximo 1,0, preferentemente de entre 0,6 y 1,0, y en segundo lugar en una etapa de reducción de azufre aguas abajo del horno.

La patente US nº 6.024.029 divulga una caldera de combustión de oxcombustible con una depuradora ácida dispuesta en la rama del canal para gas de combustión que discurre desde la caldera hasta la CPU. Por lo tanto, es posible purificar solo la corriente de gas de combustión pequeña transportada a la CPU, y se logran unos costes de inversión reducidos y un consumo de absorbente total reducido.

Una desventaja del proceso de combustión descrito en la patente US nº 6.024.029 es que sin la captura de azufre en el horno, las concentraciones de SO₂ en la caldera pueden aumentar a un nivel muy elevado, por ejemplo, a aproximadamente 10.000 ppm con un combustible que contenga el 2,6% de azufre. Además, se espera que se convierta en SO₃ una parte del SO₂, posiblemente de hasta el 15%. Así, la concentración de SO₃ podría aumentar hasta 1.500 ppm, con lo que el punto de rocío ácido aumentaría claramente más que en la combustión convencional, por ejemplo, a más de 200°C. El aumento del punto de rocío ácido es también parcialmente debido al hecho de que la concentración de H₂O del gas de combustión es en la combustión de oxcombustible claramente superior a la presente en una combustión convencional con aire. Así, un proceso de combustión de oxcombustible sin una captura de azufre en el horno podría requerir cambios significativos en las disposiciones, por ejemplo, materiales que se van a utilizar, en el extremo frío del canal para gas de combustión.

Un objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento eficaz para reducir emisiones de óxido de azufre de una caldera de lecho fluidizado circulante de combustión de oxcombustible.

Para lograr el objetivo mencionado anteriormente, y otros objetivos, de la presente invención, se proporciona un procedimiento de reducción de emisiones de óxido de azufre de una caldera de lecho fluidizado circulante de combustión de oxcombustible según la parte caracterizadora de la reivindicación independiente. Por lo tanto, se proporciona un procedimiento de reducción de emisiones de óxido de azufre de una caldera de lecho fluidizado circulante de combustión de oxcombustible, en el que la segunda corriente se alimenta a una velocidad tal con respecto a la primera corriente que la relación molar de calcio en la segunda corriente con respecto al azufre en la primera corriente (la relación molar Ca/S) sea de entre aproximadamente 0,02 y aproximadamente 0,1, a fin de capturar por lo menos una parte del SO₃ formado en el horno o en el canal de gas de combustión superior dando CaSO₄, y el procedimiento comprende la etapa de capturar por lo menos una parte del SO₂ formado en una etapa de reducción de azufre dispuesta en el canal de descarga.

La presente invención se refiere, por lo tanto, a un procedimiento de reducción de emisiones de óxido de azufre de una caldera de combustión de oxcombustible, en el que se alimenta CaCO₃ al horno a una velocidad que es claramente inferior a la que se utiliza en la combustión de CFB convencional con aire. El procedimiento se basa en cálculos que muestran que el CaSO₄ se encuentra en equilibrio químico muy estable, si existe SO₃ en el gas de combustión, y cuando se descompone CaSO₄, se liberará SO₂. El resultado puede interpretarse como que el SO₃ es incluso más propenso a reaccionar con el CaCO₃ o el CaO que el SO₂, y, así, el absorbente actúa como un reductor muy eficaz de la cantidad de SO₃. En otras palabras, se espera que la piedra caliza inyectada al horno en pequeñas cantidades reaccione selectivamente con SO₃ y menos con SO₂. Así, incluso una cantidad relativamente pequeña de carbonato de calcio alimentada al horno de combustión de oxcombustible parece capturar muy eficazmente la mayor parte del SO₃ formado durante la combustión.

Según la presente invención, se alimenta CaCO₃ ventajosamente al horno solo a una velocidad suficiente para que una proporción sustancial, preferentemente casi todo, el SO₃ formado, se capture en el horno o en el canal de gas de combustión superior dando CaSO₄. Simultáneamente, la mayor parte del SO₂ no se captura por el CaCO₃ alimentado al horno, pero, en cambio, puede capturarse en otra etapa de reducción de azufre dispuesta en el canal de descarga.

Si no se alimenta CaCO_3 al horno, la concentración de SO_2 del gas de combustión en el canal de gas de combustión superior puede volverse muy alta, y el contenido de SO_3 es normalmente por lo menos el 1%, posiblemente de hasta el 15%, del contenido de SO_x total, es decir, del contenido de SO_2 y SO_3 . Según una forma de realización preferida de la presente invención, el CaCO_3 se alimenta al horno a una velocidad tal que menos del 20% del azufre se captura dando CaSO_4 en el horno o en el canal de gas de combustión superior por el CaCO_3 alimentado al horno, y el contenido de SO_3 es como máximo el 0,25% del contenido de SO_2 y SO_3 en el canal de gas de combustión superior. Según otra forma de realización preferida de la presente invención, el CaCO_3 se alimenta al horno a una velocidad tal que menos del 30% del azufre se captura dando CaSO_4 en el horno o en el canal de gas de combustión superior por el CaCO_3 alimentado al horno, y el contenido de SO_3 es como máximo el 0,125% del contenido de SO_2 y SO_3 en el canal de gas de combustión superior.

Según cálculos de equilibrio, una proporción sustancial de SO_2 podría oxidarse dando SO_3 aguas abajo del horno. No obstante, la cinética de la reacción de oxidación es lenta a temperaturas inferiores a las del horno y, por lo tanto, la concentración de SO_3 puede seguir encontrándose esencialmente al nivel que tiene en aproximadamente la salida del horno o poco después de la misma. Por lo tanto, el gas de combustión presente en el canal de gas de combustión superior puede contener solo una concentración reducida de SO_3 mientras que posee una concentración muy elevada de SO_2 .

Según la presente invención, se alimenta carbonato de calcio al horno a una velocidad tal, dependiendo de la cantidad de SO_3 que se forma durante la combustión, que la relación molar Ca/S sea de entre aproximadamente 0,02 y aproximadamente 0,1. Debido a que la parte de CaCO_3 alimentada al horno puede consumirse mediante reacciones con SO_2 , puede ser ventajoso alimentar más CaCO_3 que solo la cantidad necesaria para capturar SO_3 .

Según una forma de realización preferida de la presente invención, el procedimiento comprende una etapa de medición del contenido de SO_3 en el canal de gas de combustión superior, y se determina la relación molar Ca/S, es decir, se determina la velocidad de alimentación de CaCO_3 al horno a fin de limitar el contenido de SO_3 medido por debajo de un límite predeterminado. La velocidad de alimentación de CaCO_3 se selecciona preferentemente de modo que el contenido de SO_3 medido sea inferior a 20 ppm, de forma incluso más preferida de modo que el contenido de SO_3 medido sea inferior a 10 ppm. Debido a que una parte del SO_2 formado puede convertirse en SO_3 en el extremo caliente del canal para gas de combustión, el contenido de SO_3 del gas de combustión se mide ventajosamente en una ubicación aguas abajo de la región de conversión de SO_3 eficaz, tal como a una temperatura inferior de 500°C . El contenido de SO_3 del gas de combustión puede determinarse mediante cualquier procedimiento conocido, o bien en línea en el canal para gas de combustión o bien en muestras de gas de combustión. Ventajosamente, el contenido de SO_3 se mide inmediatamente aguas abajo de un filtro para polvo dispuesto en el canal para gas de combustión.

Según otra forma de realización preferida de la presente invención, el procedimiento comprende una etapa de medición del punto de rocío ácido del gas de combustión y la relación Ca/S se determina de forma que mantenga el punto de rocío ácido por debajo de un límite predeterminado. La velocidad de alimentación de CaCO_3 se selecciona preferentemente de forma que el punto de rocío ácido sea inferior a 140°C , de forma incluso más preferida de forma que el punto de rocío ácido sea inferior a 130°C .

Según una forma de realización ventajosa de la presente invención, el diámetro medio del carbonato de calcio alimentado al horno es preferentemente inferior a aproximadamente $200\ \mu\text{m}$, de forma incluso más preferida inferior a aproximadamente $50\ \mu\text{m}$. Utilizando dichas partículas finas, el carbonato de calcio no permanece mucho tiempo en la circulación caliente de la caldera de CFB, sino que, en cambio, tiene una probabilidad bastante elevada de escapar, junto con gas de combustión limpiado, a través de la salida de gases del separador de partículas de la caldera de CFB. Por lo tanto, la utilización de CaCO_3 fino minimiza posibles efectos perjudiciales de los compuestos de calcio que se acumulan en el bucle de circulación caliente, tal como la recarbonación de CaO . Además, es ventajoso utilizar un CaCO_3 fino basándose en la observación de que el CaCO_3 fino parece mejorar la selectividad de captura de SO_3 en lugar de SO_2 . La razón para este efecto es probablemente que el CaCO_3 o CaO seco continúa capturando SO_3 incluso a temperaturas relativamente bajas, es decir a $700\text{-}200^\circ\text{C}$, en las que el SO_2 no se captura. La captura de SO_3 en el canal para gas de combustión es especialmente importante en casos en los que un catalizador de NO_x o determinadas capas de depósito en superficies de un sobrecalentador catalizan la oxidación de SO_2 a SO_3 . Cuando el gas de combustión arrastra partículas finas de CaCO_3 o CaO , el SO_3 puede capturarse eficazmente incluso en la capa de partículas de un filtro de polvo dispuesto en el canal para gas de combustión, es decir, normalmente a temperaturas de $180\text{-}140^\circ\text{C}$.

Según la presente invención, la captura de SO_2 , o por lo menos la mayor parte del SO_2 formado en la combustión del combustible, tiene lugar en una etapa de reducción de azufre dispuesta en el canal de descarga, aguas abajo del punto de ramificación, es decir, el punto de partida del canal de reciclaje. Esto se realiza mediante cualquier procedimiento conocido, por ejemplo, mediante un proceso de reducción de azufre en seco, semiseco y húmedo. La reducción de azufre en húmedo, por ejemplo, es más ventajosa que la reducción de azufre en horno dado que

requiere mucha menos cantidad de absorbente. La captura de SO₂ puede integrarse alternativamente en un proceso de CPU.

La captura de SO₂ en el canal de descarga, aguas abajo del punto de ramificación del canal de reciclaje, es ventajosa especialmente debido a que el volumen del flujo de gas de combustión en el mismo es mucho más pequeño que aguas arriba del punto de ramificación del canal de reciclaje. Así, el tamaño y los costes de inversión, así como los costes de operación, del equipo de captura de SO₂ se minimizan. Otra ventaja es que el producto del proceso de captura de azufre puede usarse más fácilmente cuando no hay ceniza mezclada con el producto.

La presente invención presenta un procedimiento optimizado para capturar SO_x en la combustión de CFB de oxidcombustible, teniendo en cuenta el control del punto de rocío ácido en la caldera. La mayor parte del SO₂ formado se captura con un dispositivo de limpieza eficaz tal como una depuradora húmeda dispuesta en la corriente de gas de combustión en el canal de descarga, es decir, después del punto de ramificación del gas de combustión reciclado. Simultáneamente, una pequeña cantidad de carbonato de calcio, o piedra caliza, se inyecta en el horno para controlar el nivel de SO₃ y mantener el punto de rocío ácido bajo. Basándose en la idea de que la inyección de piedra caliza se lleva a cabo para controlar el SO₃ más que el SO₂, la relación molar Ca/S es mucho más pequeña de lo habitual, preferentemente se encuentra en el intervalo de 0,02-0,5. Por lo tanto, el consumo de absorbente y los volúmenes de ceniza generados se minimizan, y se evita un exceso de CaO en la ceniza.

La descripción breve anterior, así como otros objetivos, características y ventajas de la presente invención se apreciarán con mayor detalle haciendo referencia a la descripción detallada siguiente de las formas de realización actualmente preferidas, pero no obstante ilustrativas, según la presente invención, cuando se toman en conjunto con el dibujo adjunto, en el que:

la figura 1 es un diagrama esquemático de una planta de caldera de CFB de combustión de oxidcombustible según la presente invención.

La figura 1 representa un diagrama esquemático de una planta de energía de combustión de oxidcombustible con una caldera de lecho fluidizado en circulación (CFB), según una forma de realización preferida de la presente invención. La caldera comprende un horno 14, un separador de ciclón 16 conectado al horno y un canal para gas de combustión 18 para descargar gas de combustión limpiado desde el separador de ciclón. El horno 14 incluye medios convencionales 20 para alimentar un gas oxidante principal como gas fluidizante a través de la caja de vientos 22 al fondo del horno, y medios 24 para introducir gas oxidante secundario a un nivel superior del horno. Puede introducirse gas oxidante secundario en múltiples niveles, pero por motivos de claridad, se muestra el único nivel en la figura 1.

El horno 12 incluye asimismo unos medios 26 para alimentar gas de combustión al horno 28 y medios para introducir piedra caliza, o carbonato de calcio, CaCO₃, en el horno. El carbonato de calcio puede reemplazarse en la práctica por otro aditivo que tenga un efecto similar que el carbonato de calcio en la reducción de óxidos de azufre. Los medios 26 y 28 para introducir el combustible y CaCO₃ pueden incluir, por ejemplo, tolvas de alimentación o silos de alimentación, canales de alimentación con transportadores de alimentación, tales como cintas transportadoras o tornillos de alimentación, rampas alimentadoras o sistemas de alimentación neumáticos. Los medios 26 y 28 para introducir el combustible y CaCO₃ pueden incluir adicionalmente medios 30 y 32 para controlar las velocidades de alimentación del combustible y de CaCO₃, respectivamente. Los medios 30 y 32 para controlar las velocidades de alimentación del combustible y CaCO₃ pueden incluir, por ejemplo, alimentadores giratorios o controladores de gas portador.

Según la presente invención, únicamente una pequeña parte de los óxidos de azufre formados durante la combustión del combustible se une al CaCO₃ alimentado la horno, o al óxido de calcio, CaO, formado en el horno, para dar sulfato de calcio, CaSO₄. La parte principal de los óxidos de azufre se capturará en otra etapa de reducción de azufre, como se explicará a continuación. El material no combustible del combustible y el CaSO₄ se retiran del horno 12 a través de un conducto de descarga de ceniza del fondo 34, y del gas de combustión a través de un conducto de descarga de cenizas volantes 36 de un separador de polvo 38 dispuesto en el canal de gas de combustión 18. El separador de polvo 38 puede ser ventajosamente un separador de polvo electrostático o un filtro de bolsa.

El gas oxidante es preferentemente una mezcla de oxígeno sustancialmente puro, producido a partir de una corriente de aire 40 en una unidad de separación de aire (ASU) 42, y una parte del gas de combustión, que se recicla a través de un canal de reciclaje 44. El canal de reciclaje 44 comprende ventajosamente un controlador de flujo, tal como un ventilador controlable 46 y/o una compuerta 48, para controlar la velocidad de reciclaje del gas de combustión. La velocidad de reciclaje del gas de combustión se ajusta ventajosamente de forma que el contenido de O₂ promedio del gas oxidante sea próximo al del aire, preferentemente de aproximadamente el 18% a aproximadamente el 28%. En algunas aplicaciones de la presente invención, también es posible introducir las corrientes de gas de combustión reciclado y oxígeno sustancialmente puro por separado, o múltiples

corrientes con diferentes contenidos de O₂, en, por ejemplo, diferentes partes del horno 14.

5 Como es habitual, el horno 14 comprende habitualmente superficies de evaporación, no mostradas en la figura 1, y el canal para gas de combustión 18 comprende adicionalmente superficies intercambiadoras de calor 50, 52, por ejemplo, sobrecalentadores y economizadores. Por motivos de simplicidad, la figura 1 muestra solamente dos superficies intercambiadoras de calor 50, 52, pero, en la práctica, el canal para gas de combustión 18
10 comprende habitualmente múltiples superficies sobrecalentadoras, recalentadoras y economizadoras para recuperar calor a partir del gas de combustión. Entre las superficies de intercambio de calor generadoras de vapor 50 y 52, está dispuesto un intercambiador de calor gas-gas 54, tal como un intercambiador de calor regenerativo, para transferir calor desde el gas de combustión directamente a la parte de reciclaje del gas de combustión. La cantidad y la disposición de superficies de intercambio de calor no son relevantes para la presente invención, y pueden diferir de lo mostrado en la figura 1.

15 El canal para gas de combustión 18 también puede comprender otras unidades de limpieza de gases convencionales, tales como un catalizador reductor de NOX (SCR) dispuesto aguas arriba del punto de ramificación 56 del canal de reciclaje 44. Dichas unidades, no obstante, no se muestran en la figura 1.

20 El punto de ramificación 56 divide el canal para gas de combustión 18 en una parte aguas arriba del canal para gas de combustión 58, es decir, un canal de gas de combustión superior, y un canal de descarga 60. En el punto de ramificación, la corriente de gas de combustión se divide en una parte de reciclaje, que se transporta a través del canal de reciclaje 44 de nuevo al horno 14, y una parte final, que se descarga del sistema a través del canal de descarga 60.

25 El canal de descarga 60 comprende una unidad de procesamiento de dióxido de carbono (CPU) 62 para enfriar, limpiar y comprimir la parte final del gas de combustión a fin de separar dióxido de carbono del mismo. La CPU 62 comprende habitualmente un secador para eliminar completamente toda el agua del gas de combustión, y un separador para separar una corriente de gases no condensables 64, tales como oxígeno, y posiblemente otras impurezas, del dióxido de carbono. Una corriente de dióxido de carbono 66 se captura normalmente en un estado líquido o supercrítico, a una presión de, por ejemplo, aproximadamente 110 bar, de forma que pueda
30 transportarse para su uso posterior o almacenarse en un lugar adecuado. La figura 1 muestra, por separado, un enfriador de gas de condensación 68, ubicado aguas arriba de la unidad de captura de dióxido de carbono 60, para eliminar inicialmente agua del gas de combustión.

35 Puede conectarse un canal para oxígeno 68 directamente desde la ASU 42 al horno 14, pero ventajosamente el canal para oxígeno 68 y el canal de reciclaje 44 están ambos conectados a un mezclador 70, y se conduce una corriente de gas mixto como gas oxidante al horno a través de los medios de alimentación de gas oxidante 20, 24.

40 El sistema también puede comprender una captación de aire 72 para alimentar aire al horno. La corriente de aire se introduce preferentemente en el canal de reciclaje 44 aguas arriba del intercambiador de calor gas-gas 54, con lo que es posible transferir calor directamente desde el gas de combustión a la corriente de aire. El propósito de la captación de aire 72 es posibilitar una conmutación de combustión de oxicomcombustible a combustión con aire y viceversa. Así, cuando se introduce aire a la línea de reciclaje de gas, el suministro de oxígeno se detiene, y el reciclaje del gas de combustión se minimiza o, preferentemente, se detiene totalmente, utilizando la compuerta
45 48. El gas de combustión comprende, en el modo de combustión con aire, dióxido de carbono y agua mezclados con una gran cantidad de nitrógeno, por lo que no es posible capturar fácilmente el dióxido de carbono a partir del gas de combustión, que, por lo tanto, en este caso, se libera al medio ambiente a través de una chimenea 74. En el modo de combustión con aire, cualquier captura requerida de SO_x se realiza ventajosamente mediante procedimientos convencionales, por ejemplo, mediante una captura eficaz de azufre en horno.

50 En el canal de descarga 58 se dispone una etapa de reducción de azufre 76, para capturar el SO₂ remanente en el gas de combustión. Esta etapa puede incluir un equipo de reducción de azufre en seco, semiseco y/o húmedo, diferentes tipos que son bien conocidos de por sí, y, por lo tanto, no se describen en la presente memoria. La etapa de reducción de azufre 76 incluye ventajosamente medios 78 para añadir un segundo aditivo reductor de azufre, por ejemplo hidróxido de calcio, en forma de partículas secas o semisecas o como dispersión acuosa. Los medios 78 para añadir el segundo aditivo reductor de azufre pueden incluir, por ejemplo, una boquilla o un sistema pulverizador. Debido a que la etapa de reducción de azufre final está dispuesta en el canal de descarga 60, en el que el caudal de gas de combustión es solo una pequeña parte, tal como el 30%, del caudal del gas de combustión descargado desde el horno 14, el tamaño del equipo de la segunda etapa de reducción de azufre 76
55 se minimiza. De forma correspondiente, también la cantidad de segundo aditivo reductor de azufre necesaria para reducir altas concentraciones de azufre eficazmente es relativamente pequeña. Según una forma de realización alternativa de la presente invención, no mostrada en la figura 1, la captura de SO₂, es decir, la etapa de reducción de azufre final, está integrada en la CPU.

60 Se ha descubierto que se obtiene un proceso de reducción de azufre especialmente ventajoso combinando reducción de azufre en el horno 14 con una etapa de reducción de azufre 76 aguas abajo, en el que solo tiene

lugar una cantidad limitada de reducción de azufre en el horno. Según la presente invención, la reducción de azufre en el horno se limita proporcionando una relación molar Ca/S de aproximadamente 0,02 a aproximadamente 0,1. Mediante esta pequeña cantidad de CaCO_3 , la totalidad o por lo menos la mayor parte del SO_3 formado en el horno puede capturarse, pero los efectos perjudiciales de CaCO_3 en exceso se minimizan.

5 Cuando la planta de combustión de oxcombustible se usa en combustión con aire, por ejemplo, en la puesta en marcha de la planta, la velocidad de alimentación de CaCO_3 al horno se aumentaría ventajosamente a fin de obtener una captura de óxido de azufre suficiente en el horno.

10 Aunque la invención se ha descrito en la presente memoria a título de ejemplo con respecto a lo que se considera que son en este momento las formas de realización más preferidas, debe apreciarse que la invención no está limitada a las formas de realización divulgadas, sino que pretende comprender diversas combinaciones o modificaciones de sus características y diversas otras aplicaciones incluidas dentro del alcance de la invención tal como se define en las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de reducción de las emisiones de óxido de azufre de una caldera de lecho fluidizado circulante de combustión de oxcombustible, que comprende las etapas de:

- (a) suministrar una primera corriente que comprende un combustible carbonoso que contiene azufre a un horno de la caldera;
- (b) suministrar una segunda corriente que comprende CaCO_3 al horno;
- (c) suministrar una corriente de oxígeno sustancialmente puro al horno para realizar la combustión del combustible, formándose así SO_2 y SO_3 y se produce gas de combustión que consiste principalmente en dióxido de carbono y agua;
- (d) descargar el gas de combustión desde el horno a un canal de gas de combustión superior;
- (e) reciclar una primera parte del gas de combustión desde el canal de gas de combustión superior a través de un canal de reciclaje de vuelta al horno y
- (f) descargar una segunda parte del gas de combustión desde el canal de gas de combustión superior a través de un canal de descarga,

caracterizado por que la segunda corriente se suministra a una velocidad tal con relación a la primera corriente que la relación molar de calcio en la segunda corriente respecto al azufre en la primera corriente (la relación molar Ca/S) se encuentre entre aproximadamente 0,02 y aproximadamente 0,1 para capturar por lo menos una parte del SO_3 formado en el horno o en el canal de gas de combustión superior con respecto a CaSO_4 , y el procedimiento comprende la etapa de

- (g) capturar por lo menos una parte del SO_2 formado en una fase de reducción de azufre dispuesta en el canal de descarga.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la segunda corriente se suministra al horno a una velocidad tal que menos de 20% del azufre se captura con respecto a CaSO_4 en el horno o en el canal de gas de combustión superior por el CaCO_3 suministrado al horno y el contenido de SO_3 es a lo sumo 0,25% del contenido de SO_2 y SO_3 en el canal de gas de combustión superior.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la segunda corriente se suministra al horno a una velocidad tal que menos de 30% del azufre se captura con respecto a CaSO_4 en el horno o en el canal de gas de combustión superior por el CaCO_3 suministrado al horno y el contenido de SO_3 es a lo sumo 0,125% del contenido de SO_2 y SO_3 en el canal de gas de combustión superior.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el procedimiento comprende una etapa de medir el punto de rocío ácido del gas de combustión y la relación Ca/S está determinada para mantener el punto de rocío ácido por debajo de un límite predeterminado.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por que la relación Ca/S está determinada para mantener el punto de rocío ácido por debajo de 140°C.

6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por que la relación Ca/S está determinada para mantener el punto de rocío ácido por debajo de 130°C.

7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el procedimiento comprende una etapa de medir el contenido de SO_3 en el canal de gas de combustión superior y la relación molar Ca/S está determinada para limitar el contenido de SO_3 medido por debajo de un límite predeterminado.

8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por que el procedimiento comprende una etapa de medir el contenido de SO_3 en el canal de gas de combustión superior y la relación molar Ca/S está determinada para limitar el contenido de SO_3 medido por debajo de 20 ppm.

9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por que el procedimiento comprende una etapa de medir el contenido de SO_3 en el canal de gas de combustión superior y la relación molar Ca/S está determinada para limitar el contenido de SO_3 medido por debajo de 10 ppm.

10. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el diámetro medio del carbonato de calcio suministrado al horno es inferior a aproximadamente 200 μm .

11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por que el diámetro medio del carbonato de calcio suministrado al horno es inferior a aproximadamente 50 μm .

5 12. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la captura de SO_2 en la fase de reducción de azufre se realiza mediante uno de un proceso de reducción de azufre en seco, semiseco y húmedo o por que la fase de reducción de azufre se integra en un proceso de CPU.

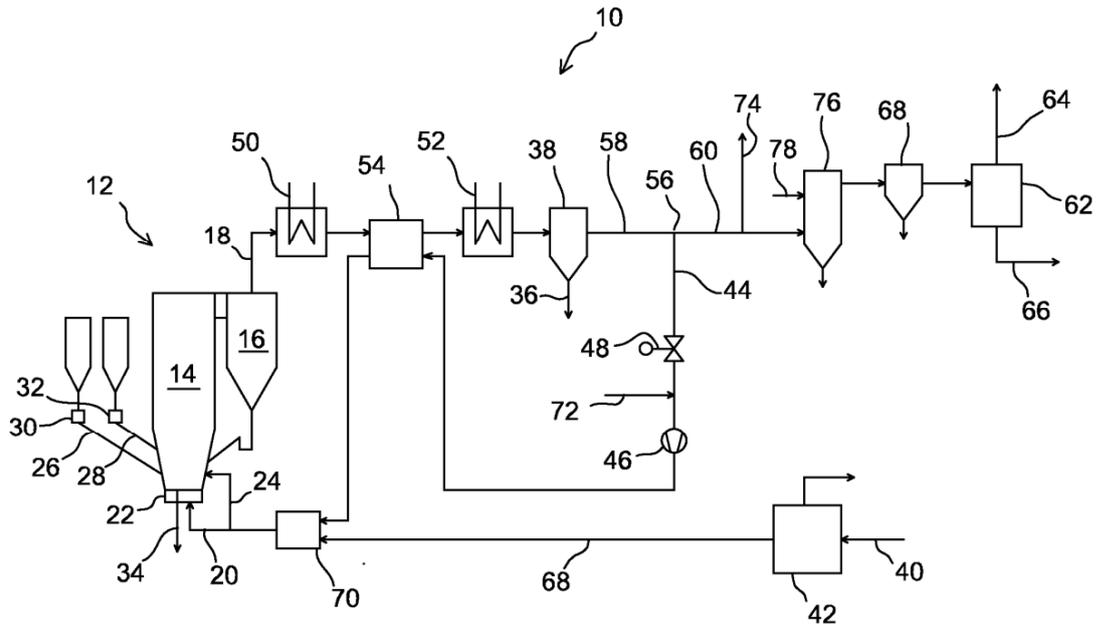


Fig. 1