



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 356 388**

51 Int. Cl.:
C01F 11/02 (2006.01)
C04B 2/06 (2006.01)
B01J 20/04 (2006.01)
B01D 53/50 (2006.01)
B01D 53/68 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06763882 .5**
96 Fecha de presentación : **26.06.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1896364**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.03.2008**

54 Título: **Composición de cal pulverulenta, su procedimiento de fabricación y utilización de la misma.**

30 Prioridad: **28.06.2005 BE 2005/0328**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.04.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.04.2011

73 Titular/es:
S.A. LHOIST RECHERCHE ET DEVELOPPEMENT
 rue Charles Dubois, 28
1342 Ottignies-Louvain-la-Neuve, BE

72 Inventor/es: **Laudet, Alain y**
Gambin, Amandine

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 356 388 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

La presente invención se refiere a una composición de cal hidratada pulverulenta, a su procedimiento de fabricación y a una utilización de la composición de cal pulverulenta para la reducción de los compuestos sulfatados y halogenados de los gases de combustión.

5 Se entiende por cal hidratada, también denominada cal apagada, pulverulenta, un conjunto de partículas sólidas, principalmente constituidas de hidróxido de calcio Ca(OH)_2 .

10 Esta cal apagada puede obviamente contener impurezas, tales como el óxido o el hidróxido de magnesio, la sílice, la alúmina, etc, hasta un máximo de algunas decenas de gramos por kilo. De una manera general, el tamaño de las partículas de esta materia pulverulenta es íntegramente inferior a 1 mm y a menudo inferior a 250 μm . La cal apagada puede contener agua libre, a saber no vinculada químicamente al compuesto, hasta aproximadamente 50 g/kg.

15 La cal apagada pulverulenta se utiliza en numerosas aplicaciones, en particular como neutralizante de compuestos ácidos (HCl , SO_2 , HF , SO_3 ...) presentes en los gases de combustión. En este procedimiento por "vía seca", simple y poco costoso, la cal pulverulenta, utilizada como absorbente, se pone directamente en contacto con los gases a purificar. Sin embargo, la reacción de neutralización entre gas y materia sólida no es fácil y un exceso importante de reactivo cálcico es a menudo necesario con respecto a la cantidad de ácido que se debe neutralizar, con el fin de cumplir las normas de emisión cada vez más vinculantes. Este exceso de reactivo plantea sobre todo el problema de la generación suplementaria de subproductos o residuos, a tratar aguas abajo.

20 Con el fin de reducir el exceso de reactivo o absorbente que se debe emplear, se desarrollaron numerosos productos a base de cal apagada pulverulenta, de tal modo que se obtenga una mejor aptitud a captar gases ácidos por vía seca también denominado "procedimiento seco".

25 En particular, se conoce el favorecer la captación de HCl gaseoso por cales apagadas clásicas, combinando estas últimas a un aditivo, tales como los hidróxidos o carbonatos alcalinos o cloruros alcalinos [CHEN, D. y coll., International Academic Publishers, 1999, pág 337-342]. En este documento, el aditivo en cuestión se añade al agua de extinción de la cal viva durante la preparación de la cal hidratada. Los autores observan una mejora de los resultados de reducción de HCl gaseoso de la cal apagada así obtenida, con respecto a la ausencia de aditivo, a temperaturas de empleo superiores a 200°C. Por el contrario, no se menciona ningún efecto sobre la reducción de SO_2 .

30 Otros trabajos, tales como los presentados en la patente de EE.UU. nº 4.604.269, preconizan la adición, al agua de extinción de la cal viva, de aditivos como el hidróxido de sodio (NaOH) hasta un máximo de 5% al 10% en peso, con respecto a la cal viva, o también de cloruros, tales como el cloruro de calcio (CaCl_2). La cal apagada, así obtenida, favorece la desulfuración de los humos a "baja" temperatura, a saber menos de 230°C, y preferentemente menos de 175°C. En efecto, la acción del aditivo se revela cuando la temperatura de empleo del absorbente difiere del punto de rocío menor de 25°C, preferentemente menos de 10°C. En estas condiciones, el aditivo tiene por resultado de volver el absorbente delicuescente en presencia de humedad, lo que favorece la presencia de una película líquida al interfaz sólido-gas y mejora la captación de SO_2 .

35 El documento de solicitud de patente internacional nº WO 88/09203 recoge este concepto de adición de un compuesto alcalino, como el NaOH o de cloruros tales como el CaCl_2 , al agua de extinción de la cal viva. No se comentan de verdad las cantidades y el efecto de estos aditivos. El primero tendría el papel de aumentar la alcalinidad del absorbente, el segundo de retener el agua, como en el caso de la patente de EE.UU. nº 4.604.269 mencionada más arriba.

40 El documento [Method for producing reactive Coolside sorbent - Production of reactive sorbent for cool-size process - by hydrating quicklime with water containing sodium chloride aqueous solution, Research Disclosure, 1988, 295 (898), No. 29564, ISSN: 03744353], confirma la influencia positiva para la desulfuración en condiciones próximas a la saturación (preferentemente menos de 20°C por encima del punto de rocío) de aditivos como Na_2CO_3 , NaOH , CaCl_2 y sobre todo NaCl , presente en más de 5% en peso del absorbente, por adición al agua de extinción. Sin embargo, la cal apagada así modificada presenta una superficie específica BET (acrónimo del método de Brunauer, Emmett y Teller) inferior a la de la cal hidratada clásica, obtenida en ausencia de aditivo. En las condiciones de empleo estudiadas, la utilización de aditivos orgánicos, tales como los azúcares y tensioactivos, no mejora la desulfuración de las cales apagadas.

45 Se ha previsto aquí calificar de "primera generación" los absorbentes del estado de la técnica anterior a base de cal apagada, de la que la aptitud para captar gases ácidos se mejoró con respecto a una cal apagada "clásica" o "estándar", por adición de un aditivo del tipo de los antes citados, es decir, una modificación por vía "química".

50 Existe otra clase de absorbentes a base de cal apagada, cuya aptitud para captar gases ácidos es superior a la de una cal hidratada clásica. La ventaja de estos absorbentes procede entonces de una modificación de las propiedades físicas, en este caso la textura, a saber una superficie específica BET más elevada y/o un volumen poroso BJH (acrónimo del método de Barrett, Joyner y Halenda) más elevado. Se calificarán estos absorbentes de "segunda generación", resultante de una modificación por vía "física", véase [OATES, J.A.H., Lima and limestone, Weinheim: Wiley-VCH, 1998, 455, pág 219-221].

Se conoce, por ejemplo del documento de la solicitud de patente internacional nº WO97/14650, una composición de cal pulverulenta que comprende partículas de hidróxido de calcio que presenta una superficie específica BET superior a 25 m²/g y un volumen poroso total BJH de desorción al nitrógeno de al menos 0,1 cm³/g.

5 Este documento describe en particular un producto a base de cal hidratada, cuyo volumen poroso BJH y la superficie específica BET se desarrolla claramente más que los de un hidróxido de calcio estándar. La aptitud para captar de los gases ácidos de tal cal hidratada se mejora claramente con respecto a una cal hidratada clásica y también con respecto a una cal apagada de primera generación. La cal hidratada de segunda generación según la solicitud de patente internacional nº WO97/14650 se considera actualmente como el reactivo cálcico más potente para la captación de gases ácidos por vía seca, en una amplia gama de condiciones operativas.

10 No obstante, esta cal de segunda generación no presenta más que un aumento del resultado de la captación anteriormente citada tan importante para todos los gases ácidos potencialmente presentes en los gases de combustión. En particular, la ganancia de resultado de estos absorbentes de segunda generación para la reducción de compuestos sulfatados tales como SO₂ no es tan elevada como la relativa a la reducción de HCl.

15 La invención tiene por objeto atenuar los inconvenientes del estado de la técnica procurando una composición de cal hidratada pulverulenta que presenta, además de propiedades excelentes de captación de HCl, una mejor aptitud a la captación de compuestos azufrados, que los absorbentes de segunda generación.

20 Para solucionar este problema, está previsto según la invención, una composición de cal pulverulenta que incluye partículas de hidróxido de calcio, que presentan una superficie específica BET igual o superior a 25 m²/g y un volumen poroso total BJH de desorción al nitrógeno igual o superior a 0,1 cm³/g, incluyendo esta composición, por otro lado, un contenido en metal alcalino igual o superior a 0,2% e igual o inferior a 3,5% sobre la base del peso total de la composición.

25 Por la presencia, en la composición pulverulenta a base de cal apagada, de un metal alcalino, ésta presenta un mejor resultado de captación de SO₂ que los absorbentes conocidos de segunda generación. Además esta composición pulverulenta guarda sus excelentes propiedades tales como una superficie específica BET y un volumen poroso BJH ambos elevados, en particular ambos superiores a estas mismas propiedades para una cal hidratada clásica, lo que significa que no se altera su aptitud de captación de los compuestos ácidos tales como el HCl. La presencia del metal alcalino tiene por resultado una cal pulverulenta a base de cal apagada de textura modificada, que presenta una cantidad en metal alcalino, preferentemente comprendida entre 2 y 35 g/kg sobre la base del peso total de la composición.

30 Ventajosamente, el contenido en humedad residual es igual o inferior a 3% en peso, preferentemente a 2,5% y en particular a 2%.

35 De manera asombrosa, si se utiliza un metal alcalinotérreo y no alcalino en cantidad inferior o igual al 3,5%, ninguna ventaja significativa aparece con respecto a un producto de segunda generación en términos de tasa de reducción de SO₂ (con Mg(OH)₂ y MgSO₄), incluso se manifiesta una degradación (con CaCl₂). Del mismo modo, si el contenido en metal alcalino sobrepasa un 3,5%, los resultados no son ya superiores a los de un producto de segunda generación.

40 De manera especialmente ventajosa, el metal alcalino procede de un compuesto alcalino elegido del grupo constituido de los hidróxidos, de los carbonatos, de hidrogenocarbonatos, de los nitratos, de los fosfatos, de los persulfatos, de los monocarboxilatos, tales como los acetatos de metal alcalino, y de sus mezclas, en particular los de sodio, de potasio y/o de litio.

Estos compuestos alcalinos permiten aumentar el resultado de disminución de compuestos azufrados preservando al mismo tiempo de manera inesperada la ganancia de resultado procedente de la mejora física de la textura del producto según el estado de la técnica anterior.

45 Preferentemente, la composición puede presentar un contenido en CO₂ igual o inferior a 5% en peso, ventajosamente a 3%.

En algunas formas de realización, las partículas de hidróxido de calcio se presentan en forma de una mezcla que incluye una primera fracción de partículas de una granulometría inferior a 32 µm y una segunda fracción de partículas de una granulometría superior a 32 µm, siendo el porcentaje en peso de rechazos a 32 µm comprendido entre 10 y 50.

50 Con tal reparto de granulometría, la composición según la invención presenta una excelente fluidez y facilidades de dosificación (precisas y fáciles) que mejoran la eficacia de tratamiento, en particular el tratamiento de los gases de combustión.

Además en algunos casos, el rechazo por granulometría de 32 µm puede estar comprendido entre 20 y 40%.

Según la invención, la superficie específica BET es igual o superior a 25 m²/g; esto significa que todos los valores, incluidos de 25 m²/g, por ejemplo, los valores superiores a 30 m²/g, a 35 m²/g, o incluso hasta 45 ó 50 m²/g son valores de superficie específica BET incluidos en el alcance de la invención.

5 Del mismo modo, el volumen poroso total BJH de desorción es igual o superior a 0,1 cm³/g; esto significa que todos los valores, incluidos 0,1 cm³/g, por ejemplo, los valores superiores a 0,15 cm³/g, a 0,17 cm³/g, 0,19 cm³/g e incluso más allá de 0,20 cm³/g son valores de volumen poroso total BJH de desorción al nitrógeno que están comprendidos en el alcance de la invención.

Se indican otras formas de realización de la composición según la invención en las reivindicaciones anexadas.

La composición pulverulenta según la invención se puede preparar según un procedimiento que incluye:

- 10
- una extinción de partículas de CaO de granulometría igual o inferior a 10 mm por medio de una cantidad de agua de extinción suficiente para obtener un hidróxido de calcio que presenta una humedad residual entre 15 y 35% en peso, y
 - un secado de dicho hidróxido de calcio con obtención de una composición de cal pulverulenta.

15 Este procedimiento comprende además antes, durante o después de la extinción, una adición de una cantidad de un compuesto alcalino a las partículas de CaO, al agua de extinción y/o respectivamente al hidróxido de calcio, siendo esta cantidad suficiente para obtener, en dicha composición de cal pulverulenta, un contenido en metal alcalino igual o superior a 0,2% e igual o inferior a 3,5% en peso sobre la base del peso total de la composición.

20 Este procedimiento permite la obtención de un absorbente de segunda generación, según un procedimiento similar al descrito en el documento de la solicitud de patente internacional nº WO97/14650, a saber, en particular, la extinción de una cal viva en presencia de un notable exceso de agua, seguido de un secado del agua excedentaria, pero, además, está previsto añadir un compuesto alcalino. De esta forma, se obtiene una cal pulverulenta a base de cal apagada de textura modificada, que contiene un metal alcalino. La cal pulverulenta según la invención presenta un resultado de captación mejorado frente a los compuestos azufrados, guardando al mismo tiempo de manera notable sus resultados frente a los compuestos ácidos de tipo HCl. De una manera inesperada, resultó que esta cal presentaba también una buena aptitud de captación de HBr y HF.

25

Ventajosamente, el secado tiene lugar por medio de un gas que presenta una temperatura comprendida entre 100 y 550 °C, con una reducción de la humedad residual a un valor igual o inferior a 3% en peso.

El aditivo alcalino se puede ventajosamente añadir al agua de extinción. Esta adición al agua de extinción puede ser previa a la extinción o simultánea a ésta.

30 Se puede también imaginar de mezclar en seco el aditivo alcalino a las partículas de óxido de calcio, antes de la extinción. Se puede también prever, en particular, mezclarlo con el hidróxido de calcio obtenido después de la extinción. El aditivo se puede también añadir en varios momentos diferentes del proceso.

En una forma de realización ventajosa, el metal alcalino es, preferentemente, sodio, potasio y/o litio.

35 De una manera especialmente preferencial, el compuesto alcalino se elige entre el grupo constituido de hidróxidos, de carbonatos, de hidrógeno-carbonatos, de nitratos, de fosfatos, de persulfatos o también de las sales de un monoácido carboxílico, tal como los acetatos o los formiatos, de metal alcalino, o su mezcla.

Ventajosamente, el procedimiento según la invención incluye además después de la extinción, una trituration al menos de una parte de dicho hidróxido de calcio, teniendo la trituration lugar después del secado y/o durante éste.

La composición según la invención se puede también obtener por medio de un procedimiento que incluye:

- 40
- una mezcla de CaO y/o Ca(OH)₂ con una cantidad de agua suficiente para obtener una leche de cal que presenta un contenido en materia sólida de 10 a 50% en peso,
 - una separación de agua a partir de dicha leche de cal,
 - un secado de dicha leche de cal así separada de agua con obtención de una composición de cal pulverulenta, y
- 45
- antes, durante o después de la mezcla, una adición de una cantidad de un compuesto alcalino al CaO y/o Ca(OH)₂, al agua de mezcla y/o respectivamente a la leche de cal, siendo esta cantidad suficiente para obtener, en dicha composición de cal pulverulenta, un contenido en metal alcalino igual o superior a 0,2% e igual o inferior a 3,5% en peso sobre la base del peso total de la composición.

50 En algunos modos de realización, el procedimiento puede ventajosamente comprender una etapa de trituration, de desmenuzamiento o de desaglomeración de la mezcla o la composición a base de cal. Según el caso, la

etapa de separación de agua (deshidratación) se efectúa, en particular, por evaporación, por filtración o por una combinación de los dos.

Otros modos de realización del procedimiento según la invención se indican en las reivindicaciones anexadas.

5 La invención tiene también por objeto una utilización de una composición de cal pulverulenta según la invención para una purificación de los gases de combustión, en particular para una reducción de los compuestos azufrados y halogenados de estos gases de combustión. Los compuestos azufrados y halogenados de los gases de combustión contemplados por la reducción citada anteriormente son, en particular, el SO₂, el SO₃ y el HCl, el HF y el HBr.

10 Otras características, detalles y ventajas de la invención resultarán de la descripción dada en lo sucesivo, con carácter no limitativo y haciendo referencia a los dibujos anexos.

La figura 1 es una ilustración esquemática de una instalación piloto de fabricación de los lotes de ensayo de absorbentes.

La figura 2 es una ilustración esquemática del dispositivo de ensayo de los absorbentes.

En las figuras, los elementos análogos o similares llevan las mismas referencias.

15 Con el fin de comparar válidamente las composiciones según la invención a los absorbentes del estado de la técnica anterior, se fabricaron algunos lotes de estos distintos absorbentes en una misma instalación piloto, con condiciones operativas y materias primas de base (agua y cal viva) similares. Esta instalación piloto de preparación de cal hidratada se esquematiza en la figura 1.

20 El dispositivo ilustrado en la figura 1 comprende una unidad de extinción, también denominada un hidratador, monoetapa 1. Este hidratador mono-etapa 1 se alimenta de cal viva triturada mediante una alimentación 2, a razón de 100 kg/h, y de agua mediante una alimentación 3. En el caso en que la fabricación del absorbente recurre a un aditivo, éste se alimenta mediante una alimentación 4, y se pone en solución en el tanque 5, del cual se bombea por medio de una bomba 12 y se añade a la alimentación de agua de extinción 3 antes de la entrada en el hidratador 1.

25 De una manera alternativa, cuando es necesario, el aditivo se puede también añadir directamente en el hidratador 1 por medio de una alimentación 6.

30 A la salida del hidratador, la tasa de humedad (agua libre) del producto se mide en continuo por un aparato infrarrojo 7. Si esta humedad es superior a 20 g/kg, el producto se conduce a una trituradora/secadora 8, alimentada con aire caliente mediante la alimentación 9, que permite desaglomerar y secar el producto, de tal modo que tenga una humedad residual que no supere 10 g/kg. El producto terminado se separa entonces de la corriente de aire de secado en un filtro de mangas 10, luego se dirige hacia un silo de almacenamiento 11.

35 Con el fin de comparar los resultados respectivos de los distintos absorbentes fabricados en la instalación piloto antes citada, resulta necesario poner a punto un medio de ensayar los absorbentes de manera apropiada para la reducción de los gases ácidos. Por lo tanto, se inyecta en corriente directa, en un dispositivo ilustrado en la figura 2, a una temperatura determinada, un caudal conocido de absorbente pulverulento en una corriente de gas sintética, cuya composición inicial en ácido y el caudal se controlan. Este dispositivo de ensayo de los absorbentes se aproxima en la medida de lo posible a las condiciones de empleo a escala industrial. Es discriminante para clasificar *en relativo* los distintos absorbentes, en función de sus resultados respectivos.

40 Como se puede ver en la figura 2, el dispositivo de ensayo de los absorbentes incluye cuatro líneas de alimentación de gas 13, 14, 15, y 16, cuyos flujos se controlan por reguladores 17 de caudal másico: la primera línea 13 vehicula una mezcla de SO₂ a 1% molar en nitrógeno, la segunda línea 14, una mezcla de HCl 5% en nitrógeno, la tercera línea 15, una mezcla CO₂ a 15% en nitrógeno y la última 16 transporta nitrógeno. Una alimentación de vapor de agua recalentado 18 permite también ajustar la humedad de la corriente gaseosa. Las concentraciones de gas ácidas se fijan sobre la base de los caudales respectivos de nitrógeno y de gases ácidos. El absorbente se inyecta en la cabeza del reactor por medio de un dosificador de polvo 19, alimentado por una fracción de la corriente de nitrógeno en 24.

El reactor tubular 20, de una longitud aproximada de 3 m y de un diámetro interior de 4 cm, permite alcanzar tiempos de contacto gas/sólido del orden de algunos segundos. Se supera de una bobina 21 de calefacción de los gases a la temperatura de reacción. El mantenimiento de esta temperatura sobre toda la longitud del reactor está garantizado por resistencias calefactoras controladas por una regulación de temperatura.

50 En la salida del reactor, los productos de reacción se recogen sobre un filtro de vidrio 22 y las concentraciones en HCl, SO₂ y CO₂ de la corriente gaseosa medidas en continuo por un analizador infrarrojo 23.

Al principio del experimento, el contenido en HCl o SO₂ aguas arriba viene determinado por el analizador infrarrojo. Cuando esta concentración medida es estable a $\pm 3\%$ del valor de consigna, el absorbente que se debe

ensayar se inyecta en el reactor a un caudal másico Q dado, lo que corresponde al tiempo cero del experimento. La inyección de absorbente se detiene en cuanto la concentración en HCl o SO₂ aguas abajo sea estable a ± 2% del valor asintótico, lo que corresponde al tiempo final del experimento.

5 Los resultados de la desulfuración y/o de decloruración de los reactivos para una caudal Q vienen determinados por la medida de la tasa de disminución final en tanto por ciento, o sea la separación entre la concentración de HCl o SO₂ a tiempo cero del experimento y la concentración de HCl o SO₂ a tiempo final del experimento, con respecto a la concentración de HCl o SO₂ a tiempo cero del experimento.

10 Se constata que, cualquier otra cosa siendo igual, un mismo caudal de absorbente de primera generación permite alcanzar tasas de reducción de SO₂ más elevadas que una cal apagada clásica. Del mismo modo, los resultados de desulfuración de los absorbentes de segunda generación son siempre superiores a los de las cales hidratadas de primera generación. Sin embargo, las tasas de reducción de SO₂ obtenidas siguen siendo a veces insuficientes para alcanzar las normas de emisión cada vez más severas, excepto para utilizar cantidades de reactivos prohibitivas. En efecto, la utilización de cualquier exceso de absorbente no es solamente costosa de por sí sino plantea el problema del tratamiento consecutivo de cantidades más elevadas de subproductos, después de la reacción del absorbente con el gas ácido.

15 En las composiciones según la invención, el aditivo alcalino se añade en tales proporciones que el contenido en el metal alcalino que compone el aditivo esta comprendido entre 2 y 35 g/kg de la composición final, en función del tipo de metal y el tipo de aditivo en cuestión.

20 Estas composiciones pulverulentas según la invención permiten, por lo tanto, combinar los imperativos de superficie específica BET (> 25 m²/g) y de volumen poroso BJH (> 0,15 cm³/g) elevados, beneficiándose al mismo tiempo de una ganancia de resultado de reducción de SO₂, conferido por el compuesto alcalino añadido.

La utilización de composiciones según la invención en el dispositivo de la figura 2 pone de manifiesto que no hay degradación significativa de los resultados de disminución del HCl incluso una mejora de los estos últimos, con respecto a una cal apagada de la segunda generación.

25 Los mejores resultados de reducción de SO₂ de las composiciones según la invención permiten ampliar el ámbito de aplicación del procedimiento por vía seca, simple y poco costosa, a la purificación de los humos de instalaciones cuya tasa de desulfuración era anteriormente imposible de realizar por tal procedimiento.

La invención va ahora a describirse con más detalle por medio de ejemplos no limitativos.

EJEMPLOS

30 Ejemplo 1

Se elige una cal apagada de producción industrial tal como compuesto pulverulento de referencia (cal clásica o estándar). Su superficie específica BET es de 18 m²/g y su volumen poroso total BJH es de 0,08 cm³/g.

35 Como en todos los casos mencionados en el presente documento, la superficie específica BET viene determinada por adsorción de nitrógeno a 77 K, según el método BET multipunto bien conocido, al principio de una muestra previamente desgasificada al vacío, con la ayuda de un equipo del tipo *Micromeritics* ASAP 2010. Se determina el volumen poroso total en el mismo equipo, por desorción de nitrógeno a 77 K, y se interpreta según el método BJH (hipótesis de una geometría cilíndrica de los poros).

40 Por otra parte, se fabrican dos cales apagadas de primera generación en la instalación piloto de la figura 1, al principio de una cal viva similar a la que sirve para la producción de la cal apagada de referencia citada más arriba y según el mismo procedimiento pero en presencia de un aditivo. Para la primera, el aditivo es NaOH, para la segunda, Na₂CO₃, añadidos en tal cantidad, que el producto terminado contiene alrededor de 15 g de aditivo por kg de absorbente. La cal añadida de NaOH presenta una superficie específica BET de 10 m²/g y un volumen poroso total BJH de 0,05 cm³/g; la añadida de Na₂CO₃ posee una superficie específica de 9 m²/g y un volumen poroso de 0,04 cm³/g.

45 Tal como se anuncia en el estado de la técnica anteriormente citado [Method for producing (...) ISSN: 03744353], la adición de los aditivos conduce a una disminución de la superficie específica de las cales apagadas de primera generación, con respecto a la referencia. El presente ejemplo pone de manifiesto que una disminución del volumen poroso se sigue obteniendo igualmente.

Los resultados de desulfuración de las tres cales apagadas de este ejemplo se comparan por medio del dispositivo de ensayo de los absorbentes de la figura 2, en las siguientes condiciones operativas:

50 Composición del gas que se debe purificar:

SO₂: 1500 mg/Nm³

Humedad: 10%, en vol.

CO₂: 9%, en vol.

Caudal de absorbente: Q

factor estequiométrico (SR): 6,5

5 El caudal de absorbente Q corresponde al caudal de cal necesaria para la neutralización del caudal de SO₂, si el rendimiento de la reacción fuera del 100% (equilibrio estequiométrico), se multiplica por un factor "estequiométrico" (SR), teniendo en cuenta que una parte del absorbente inyectado no participa realmente en la reacción.

Las tasas de reducción de SO₂ con las tres cales antes citadas en el dispositivo de la figura 2 se recogen más abajo en la tabla 1, en función de la temperatura del reactor.

Tabla 1: tasa de reducción de SO₂

Temperatura °C	Referencia	Cal + NaOH	Cal + Na ₂ CO ₃
150	29%	31%	33%
200	29%	33%	34%
240	30%	36%	35%
350	42%	49%	54%

10

La tabla 1 pone de manifiesto que los absorbentes de primera generación tienen una mejor capacidad de desulfuración que la cal de referencia, en el dispositivo de la figura 2.

Ejemplo 2

15 Se fabrican cales apagadas de segunda generación en la instalación piloto de la figura 1, según un procedimiento similar al que se describe en el documento de la solicitud de patente internacional nº WO97/14650, a saber, la extinción de la cal viva en presencia de un exceso de agua importante (humedad residual antes del secado de 200 a 300 g/kg), seguido de un secado del exceso de agua del producto terminado.

20 Por otra parte, se fabrican cinco cales apagadas según la invención en la misma instalación, al principio de una cal viva similar a la que sirve para la producción de la cal apagada de segunda generación citada más arriba y según un procedimiento similar pero en presencia de un aditivo. Los aditivos son respectivamente el NaOH, el Na₂CO₃, el Na₃PO₄, el NaCOOH (formiato de sodio) y el NaNO₃, añadidos en cantidad tal que el producto terminado contiene alrededor de 7 g de sodio por kg de absorbente.

25 Los resultados de desulfuración de las seis cales apagadas del ejemplo 2 se evalúan de la misma manera que en el ejemplo 1 y en las mismas condiciones operativas, a menos que el factor estequiométrico sea de 2,5 y la temperatura se fija en 220 °C, temperatura que se considera como una de las más discriminantes.

Las superficies específicas BET y volúmenes porosos totales BJH de cinco cales del ejemplo 2 así como su resultado de reducción de SO₂ en el dispositivo de la figura 2 en las condiciones antes citadas se recogen en la tabla 2.

Tabla 2: Superficie específica BET, volumen poroso BJH y tasa de reducción de SO₂

Absorbente	Superficie específica BET [m ² /g]	Volumen poroso BJH [cm ³ /g]	Tasa de reducción SO ₂
Cal 2 ^a generación según WO97/14650	40	0,21	20%
Cal según la invención añadida de NaOH	36	0,21	27%
Cal según la invención añadida de Na ₂ CO ₃	38	0,20	29%
Cal según la invención añadida de Na ₃ PO ₄	29	0,17	25%
Cal según la invención añadida de NaCOOH	29	0,19	26%

Cal según la invención añadida de NaNO ₃	30	0,17	25%
---	----	------	-----

5

Los resultados de la tabla 2 ponen de manifiesto que el valor de la superficie específica y/o el volumen poroso de los absorbentes según la invención no permiten por sí solos predecir el resultado de reducción de SO₂. En efecto, con valores comparables de estos dos parámetros, los absorbentes según la invención presentan tasas de reducción de SO₂ claramente a su favor.

De manera asombrosa, aunque las condiciones de preparación son similares y, en particular, los contenidos en sodio de las cinco composiciones pulverulentas según la invención son comparables (alrededor de 7 g/kg), los valores de superficie específica y volumen poroso y también la ganancia de resultado de desulfuración parecen diferentes.

10

A pesar de una superficie específica y/o un volumen poroso a veces más bajos, los absorbentes según la invención tienen siempre una mejor capacidad de desulfuración que la cal de segunda generación, en el dispositivo de la figura 2. Este último ya posee, sin embargo, una capacidad de desulfuración claramente mejor que las cales clásicas de primera generación.

En efecto, es necesario observar que los absorbentes del ejemplo 1 permiten solamente alcanzar porcentajes de desulfuración de 6% a 8%, en las condiciones operativas del ejemplo 2 (220°C – SR = 2,5).

15

Ejemplo 3

Los resultados de disminución de HCl de las seis cales apagadas del ejemplo 2 se evalúan en el dispositivo de ensayo de la figura 2, en las condiciones operativas del ejemplo 2, a menos que la composición del gas que se debe purificar comprende 1200 mg/Nm³ de HCl, y no SO₂.

20

Las superficies específicas BET y volúmenes porosos totales BJH de seis cales del ejemplo 2 así como su resultado de reducción de HCl en el dispositivo de la figura 2 en las condiciones antes citadas se recogen en la tabla 3.

Tabla 3. Superficie específica BET, volumen poroso BJH y tasa de disminución de HCl

Absorbente	Superficie específica BET [m ² /g]	Volumen poroso BJH [cm ³ /g]	Tasa de reducción HCl
Cal 2ª generación según WO97/14650	40	0,21	90%
Cal según la invención añadida de NaOH	36	0,21	88%
Cal según la invención añadida de Na ₂ CO ₃	38	0,20	88%
Cal según la invención añadida de Na ₃ PO ₄	29	0,17	85%
Cal según la invención añadida de NaCOOH	29	0,19	85%
Cal según la invención añadida de NaNO ₃	30	0,17	85%

Los resultados de la tabla 3 ponen de manifiesto que las tasas de disminución de HCl se ven poco o nada afectadas por el tratamiento según la invención, con respecto al producto de segunda generación de referencia.

25

Ejemplo 4

Una composición pulverulenta de segunda generación, similar a la del ejemplo 2, y una composición pulverulenta según la invención, obtenida con Na₂CO₃ como aditivo, según un modo de preparación similar a la del ejemplo 2, se emplean en una instalación industrial que emite SO₂.

30

Las principales características del gas que se debe purificar son las siguientes: caudal de gas: 22.000 Nm³/h, humedad del gas: ~ 15%, SO₂: 5000 mg/Nm³ y temperatura: 165°C.

La concentración final de SO₂ que se debe respetar es de 400 mg/Nm³, lo que supone una tasa de reducción de SO₂ de más de 90%.

La composición según la invención permite alcanzar el objetivo fijado de 90% de reducción de SO₂ en las condiciones antes citadas, con una reducción de consumo de absorbente de aproximadamente 16% con respecto al otro reactivo, la cal de segunda generación. Por otra parte, la utilización de una cal hidratada clásica con la misma dosificación que la composición según la invención conduce a una tasa de reducción de SO₂ que no supera el 40%.

5 Ejemplo 5

10 Se preparan composiciones pulverulentas, similares a las realizadas según la invención, según un modo de preparación similar al del ejemplo 2 y al principio de una cal viva similar, pero obtenida con aditivos alcalinotérreos en vez de aditivos a base de metal alcalino, añadidos en cantidad similar (aproximadamente 7 g de metal alcalinotérreo por kg de composición final). Se preparan tres composiciones, respectivamente con los aditivos alcalinotérreos Mg(OH)₂, MgSO₄ y CaCl₂.

Se evalúan los resultados de desulfuración de las tres cales apagadas del ejemplo 5 de la misma manera que en el ejemplo 2 y se comparan, como en el ejemplo 2, con los resultados de la cal de segunda generación (según la solicitud de patente internacional n° WO97/14650).

15 Las superficies específicas BET y volúmenes porosos totales BJH de las tres cales del ejemplo 5 así como su resultado de reducción de SO₂ en el dispositivo de la figura 2 en las condiciones antes citadas se recogen en la tabla 4. Esta última tabla recoge, a título de comparación, las características y resultados de la cal de segunda generación.

Tabla 4: Superficie específica BET, volumen poroso BJH y tipo de reducción de SO₂ de cales añadidas de alcalinotérreos.

Absorbente	Superficie específica BET [m ² /g]	Volumen poroso BJH [cm ³ /g]	Tasas de reducción SO ₂
Cal 2 ^a generación según WO97/14650	40	0,21	20%
Cal añadida de Mg(OH) ₂	36	0,20	18%
Cal añadida de MgSO ₄	21	0,16	8%
Cal añadida de CaCl ₂	12	0,09	6%

20 Los resultados de la Tabla 4 ponen de manifiesto que el valor de la superficie específica y/o el volumen poroso de los absorbentes no permiten por sí solos predecir el resultado de reducción de SO₂. En efecto, con valores de estos dos parámetros pero sobre todo del volumen poroso, ampliamente más elevados que una cal clásica y próximos de una cal de segunda generación (cuyo procedimiento de fabricación es similar pero sin aditivo), la cal añadida de un aditivo alcalinotérreo presenta una tasa de reducción de SO₂ que es ampliamente inferior a una cal de segunda generación y que no es mejor que una cal de primera generación.

25 El ejemplo 5 enseña muy claramente que contrariamente a la adición de un aditivo de metal alcalino según la invención, la utilización de una cantidad similar de aditivo alcalinotérreo no aporta ninguna ganancia de resultado de reducción de SO₂ con respecto a una cal de segunda generación, incluso deteriora completamente la cal añadida, hasta el punto de tener tasas de reducción similares a una cal de primera generación o de una cal clásica. El experimento pone de manifiesto que este efecto dañino del aditivo alcalinotérreo aparece también en presencia de otras dosificaciones del aditivo alcalinotérreo.

30 Ejemplo 6

35 Se preparan composiciones pulverulentas, similares a las realizadas según la invención, según un modo de preparación similar al del ejemplo 2 y al principio de una cal viva similar, pero se obtienen con aditivos de metal alcalino, añadidos en cantidad superior a la recomendada en la invención, en este caso, aproximadamente 50 g de metal alcalino por kg de composición final. Se preparan dos composiciones, respectivamente con los aditivos NaOH y Na₂CO₃.

Se evalúan los resultados de desulfuración de las dos cales apagadas del ejemplo 6 de la misma manera que en el ejemplo 2 y se comparan, como en el ejemplo 2, con los resultados de la cal de segunda generación (según la solicitud de patente internacional n° WO97/14650).

40 Las superficies específicas BET y volúmenes porosos totales BJH de las dos cales del ejemplo 6 así como su resultado de reducción de SO₂ en el dispositivo de la figura 2 en las condiciones antes citadas se recogen en la tabla 5. Esta última tabla recoge, a título de comparación, las características y resultados de la cal de segunda generación.

Tabla 5: Superficie específica BET, volumen poroso BJH y tipo de reducción de SO₂ de cales añadidas con un exceso de aditivo

Absorbente	Superficie específica BET [m ² /g]	Volumen poroso BJH [cm ³ /g]	Tasa de reducción de SO ₂
Cal 2ª generación según WO97/14650	40	0,21	20%
Cal añadida de NaOH en exceso (50 g/kg)	5	0,03	15%
Cal añadida de Na ₂ CO ₃ en exceso (50 g/kg)	16	0,12	13%

5 Los resultados de la Tabla 5 ponen de manifiesto una vez más que el valor de la superficie específica y/o el volumen poroso de los absorbentes no permiten por sí solos predecir el resultado de reducción de SO₂. En efecto, habida cuenta de los valores de estos dos parámetros, la cal añadida de NaOH a 5% en peso debería tener una tasa de reducción de SO₂ ampliamente inferior al de la cal añadida de Na₂CO₃ a 5%.

Por otra parte, la tabla 5 pone de manifiesto también que la cal añadida de un exceso de aditivo de metal alcalino presenta resultados menos buenos que una cal de segunda generación.

10 Se puede procurar utilizar la composición de cal pulverulenta según la invención para la purificación de los gases de combustión, después de haberla puesto en forma, por ejemplo por extrusión.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Composición de cal pulverulenta que incluye partículas de hidróxido de calcio, que presentan una superficie específica BET igual o superior a 25 m²/g y un volumen poroso total BJH de desorción al nitrógeno igual o superior a 0,1 cm³/g, caracterizada porque la composición comprende por otro lado un contenido en metal alcalino igual o superior a 0,2% e igual o inferior al 3,5% sobre la base del peso total de la composición.
- 2.- Composición según la reivindicación 1, en la cual el contenido en humedad residual es igual o inferior a 3% en peso.
- 10 3.- Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el metal alcalino procede de un compuesto alcalino elegido del grupo constituido de los hidróxidos, de los carbonatos, de hidrogenocarbonatos, nitratos, fosfatos, persulfatos, y monocarboxilatos de metal alcalino, y de sus mezclas.
- 4.- Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque el metal alcalino es sodio, potasio y/o litio.
- 15 5.- Procedimiento de fabricación de una composición de cal pulverulenta según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que incluye:
- una extinción de partículas de CaO de granulometría igual o inferior a 10 mm por medio de una cantidad de agua de extinción suficiente para obtener un hidróxido de calcio que presenta una humedad residual entre 15 y 35% en peso, y
 - un secado de dicho hidróxido de calcio con obtención de una composición de cal pulverulenta,
- 20 caracterizado porque comprende además, antes, durante y/o después de la extinción, una adición de una cantidad de un compuesto alcalino a las partículas de CaO, al agua de extinción y/o respectivamente al hidróxido de calcio, siendo esta cantidad suficiente para obtener, en dicha composición de cal pulverulenta, un contenido en metal alcalino igual o superior a 0,2% e igual o inferior a 3,5% en peso sobre la base del peso total de la composición.
- 25 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, en el que la adición al agua de extinción de dicha cantidad de compuesto alcalino es previa a dicha extinción.
- 7.- Procedimiento según la reivindicación 5, en el que dicha adición al agua de extinción de dicha cantidad de compuesto alcalino es simultánea a dicha extinción.
- 30 8.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, el en que el compuesto alcalino se elige del grupo constituido de los hidróxidos, de los carbonatos, de los hidrogenocarbonatos, de los nitratos, de los fosfatos, de los persulfatos, y de los monocarboxilatos de metal alcalino, y de sus mezclas.
- 9.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, en el que el secado tiene lugar por medio de un gas que presenta una temperatura comprendida entre 100 y 550°C, con un descenso de la humedad residual a un valor igual o inferior al 3% en peso.
- 35 10.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 9, que comprende además después de la extinción, una trituración al menos de una parte de dicho hidróxido de calcio.
- 11.- Procedimiento según la reivindicación 10, en el que la trituración tiene lugar después del secado y/o durante éste.
- 40 12.- Procedimiento de fabricación de una composición de cal pulverulenta según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que incluye:
- una mezcla de CaO y/o Ca(OH)₂ con una cantidad de agua suficiente para obtener una leche de cal que presenta un contenido en materia sólida de 10 al 50% en peso,
 - una separación de agua a partir de dicha leche de cal,
 - un secado de dicha leche de cal así separada de agua, con obtención de una composición de cal pulverulenta,
- 45 caracterizado porque comprende además, una adición antes, durante o después de la mezcla, una cantidad de un compuesto alcalino al CaO y/o Ca(OH)₂, al agua de mezcla y/o respectivamente a la leche de cal, siendo esta cantidad suficiente para obtener, en dicha composición de cal pulverulenta, un contenido en metal alcalino igual o superior a 0,2% e igual o inferior al 3,5% en peso sobre la base del peso total de la composición.
- 13.- Utilización de una composición de cal pulverulenta según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, para una purificación de los gases de combustión.

14.- Utilización según la reivindicación 13, para una reducción de los compuestos azufrados y halogenados presentes en dichos gases de combustión.

15.- Utilización según una u otras de las reivindicaciones 13 y 14, que incluye una puesta en forma de dicha composición de cal pulverulenta para dicha purificación de los gases de combustión.

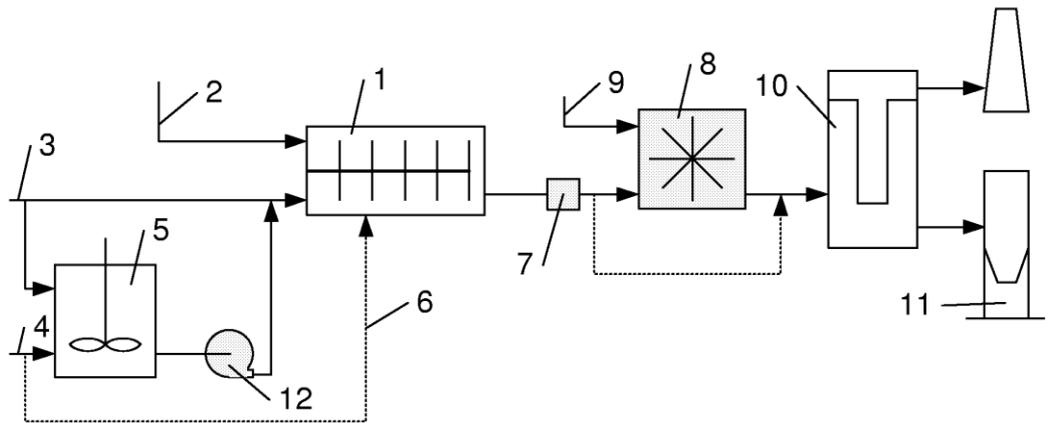


Fig. 1

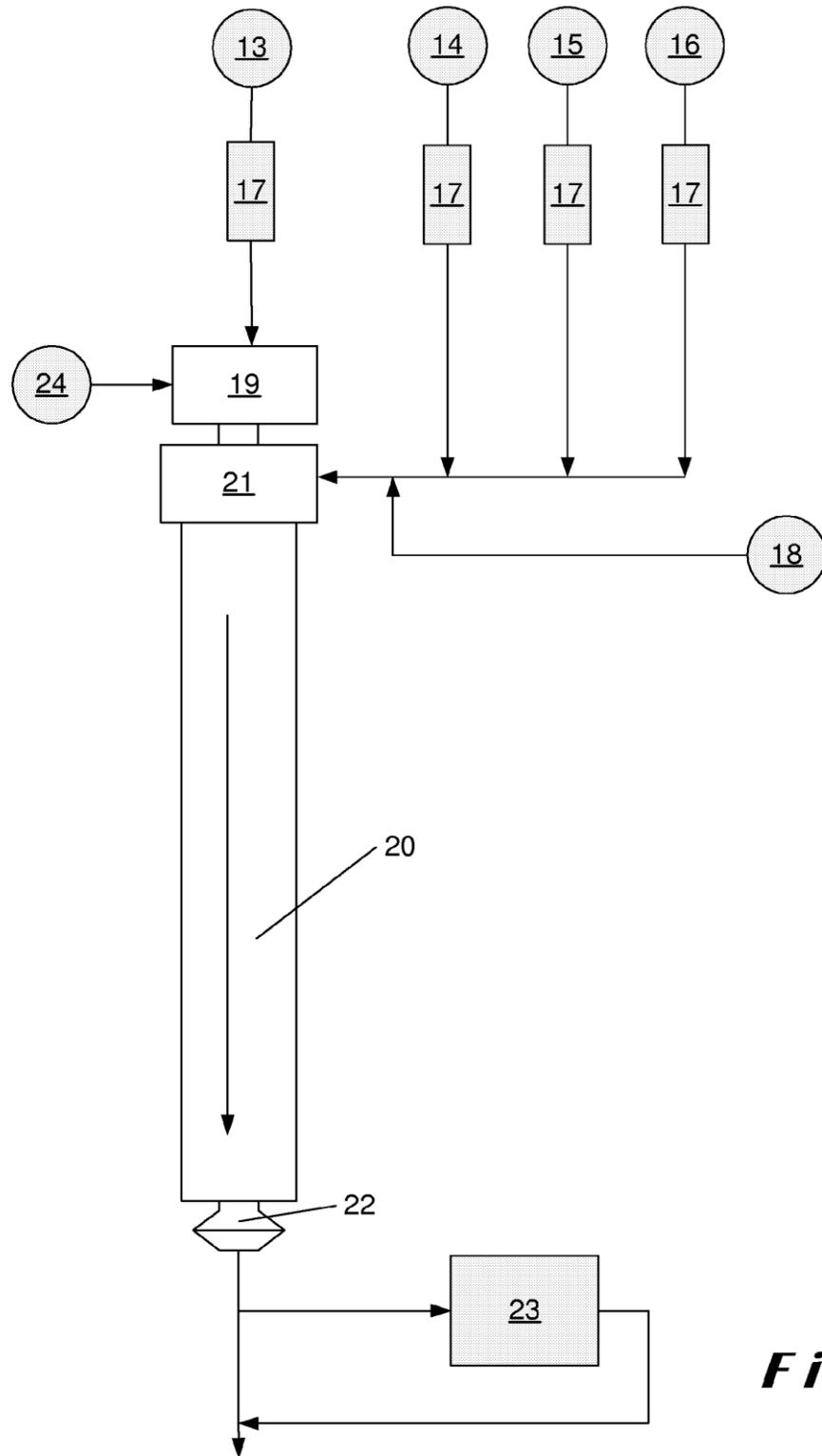


Fig. 2