



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 360 934**

51 Int. Cl.:

**B01D 53/86** (2006.01)

**B01J 23/22** (2006.01)

**B01J 23/30** (2006.01)

**B01J 27/053** (2006.01)

**B01J 23/42** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02758810 .2**

96 Fecha de presentación : **08.08.2002**

97 Número de publicación de la solicitud: **1415700**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.05.2004**

54

Título: **Procedimiento y aparato para la eliminación de mercurio en gas de humos.**

30

Prioridad: **09.08.2001 JP 2001-242596**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**10.06.2011**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**10.06.2011**

73

Titular/es: **MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, Ltd.**  
**5-1, Marunouchi 2-chome**  
**Chiyoda-ku, Tokyo 100-8315, JP**

72

Inventor/es: **Honjo, Shintaro;**  
**Takashina, Toru;**  
**Iida, Kozo;**  
**Imai, Tetsuya;**  
**Iwashita, Koichiro y**  
**Nagayasu, Tatsuto**

74

Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 360 934 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).

## DESCRIPCION

Procedimiento y aparato para la eliminación de mercurio en gas de humos

**Campo técnico**

5 La presente invención se refiere a un procedimiento y aparato para la eliminación de mercurio a partir de gas residual, particularmente, a un procedimiento y aparato para la eliminación de manera eficaz de mercurio metal a partir de un gas residual en un sistema de desulfuración de una gran cantidad de un gas residual.

**Antecedentes de la técnica**

10 Tal como es conocido en la técnica, trazas de sustancias perjudiciales tales como mercurio están contenidas en el gas residual generado a partir de la combustión de carbón o de un aceite de hidrocarburo pesado y, en general, es difícil eliminar estas trazas de sustancias perjudiciales mediante el sistema de tratamiento del gas de humos disponible hasta la fecha. Se considera que el mercurio está presente en el gas residual en la forma de mercurio metal o de cloruro de mercurio (HgCl<sub>2</sub>). El cloruro de mercurio puede ser fácilmente absorbido en agua y, de esta forma, puede eliminarse, por ejemplo, una torre de absorción incluida en una planta de desulfuración. Sin embargo, la solubilidad del mercurio metal en agua es muy baja y, en consecuencia, el mercurio metal no es absorbido en la torre de absorción incluida en la planta de desulfuración, con el resultado de que el mercurio metal es probable que sea descargado en la forma de un vapor de mercurio metal al aire atmosférico a través de una chimenea. Con esta situación, en el pasado se ha usado un procedimiento de adsorción de carbón vegetal activado o un procedimiento de adsorción de hipoclorito sódico, como el procedimiento para la eliminación de mercurio metal (Hg).

20 Con respecto al procedimiento de adsorción de carbón vegetal activado, ha sido puesto ya en práctica el uso de un procedimiento de, por ejemplo, soplado de un polvo de carbón vegetal activado dentro de un gas residual para la recuperación de mercurio metal en un filtro de bolsa. Sin embargo, este procedimiento se usa principalmente para el tratamiento de un gas residual generado a partir una incineración de desperdicios y, en consecuencia, es costoso y no está adaptado para uso para el tratamiento de un gran volumen de gas residual generado, por ejemplo, a partir de una central eléctrica.

25 En cuanto al procedimiento de adsorción de hipoclorito sódico, es conocido como un procedimiento en el que se agrega directamente un aditivo tal como hipoclorito sódico, por ejemplo, a un agua de enfriamiento para una torre de enfriamiento o a una solución de adsorción para una torre de absorción incluida en una planta de desulfuración, o al agua suministrada a, o que circula, en una máquina colectora de polvo eléctrico húmedo. Sin embargo, en cualquiera de estos casos, el aditivo se agrega al equipo principal de la planta de tratamiento de gas residual, con el resultado de que es posible que, dependiendo del tipo de aditivo, se deteriore la función esencial del equipo principal.

30 Por ejemplo, en el caso de usar el aditivo en una torre de enfriamiento, el aditivo se consume para la absorción de SO<sub>x</sub>. Además, puesto que el agua de enfriamiento tiene un valor de pH pequeño, el aditivo se consume en una gran cantidad para la descomposición de un agente oxidante. En el caso de usar el aditivo en una torre de absorción, el aditivo se consume para la absorción de SO<sub>x</sub>. Al mismo tiempo, se genera un compuesto peróxido o similar, que es la sustancia cuya descarga al aire se regula. Además, cuando se trata del caso de usar el aditivo en una máquina colectora de polvo eléctrico húmedo, el agua en circulación oxida y absorbe SO<sub>x</sub> de manera que se hace ácida, con el resultado de que el material metal es probable que sea corroído. Igualmente, debería señalarse que el procedimiento de absorción de hipoclorito sódico se usa principalmente para el tratamiento de una pequeña cantidad de un gas residual tal como un gas residual generado a partir de la incineración de desperdicios y, en consecuencia, no está adaptado para uso en el tratamiento de una gran cantidad de un gas tal como un gas residual generado a partir de una central eléctrica.

35 Por otra parte, el mercurio metal es improbable que se disuelva en agua y, en consecuencia, es probable que pase a través de un aparato de desulfuración. Sin embargo, es posible eliminar el mercurio metal en un aparato de desulfuración si es posible hacer que el mercurio metal sea soluble en agua. Al llegar a dicha situación, es concebible usar un aparato de desnitrificación cargado con un catalizador. En este caso, el mercurio metal se convierte sobre el catalizador en cloruro de mercurio que se disuelve fácilmente en agua con el fin de eliminar mercurio en un aparato de desulfuración en la etapa aguas abajo. En otras palabras se considera eficaz el uso de un procedimiento de tratamiento de gas de humos en el cual se inyecte en la etapa aguas arriba del aparato de desnitrificación, un agente de cloración tal como cloruro de hidrógeno, que sirva para convertir el mercurio metal en cloruro de mercurio.

40 Se ha encontrado que el mercurio metal se oxida a cloruro de mercurio sobre el catalizador en la presencia de HCl mediante la reacción (1) dada a continuación:



En el sistema de reacción que incluye el mercurio metal, la concentración de HCl en equilibrio es alta tal como se muestra en la Figura 3, y el cloruro de mercurio se vuelve más estable que el mercurio metal al bajar la temperatura.

Sin embargo, puesto que el catalizador de desnitrificación está dispuesto aguas arriba del calentador de aire (AH) y que la temperatura bajo la cual se usa el catalizador de desnitrificación está limitada de 300°C a 950°C, fue necesario agregar una cantidad excesivamente grande del agente de cloración tal como HCl al combustible que tiene un bajo contenido en Cl con el fin de permitir que se volviera estable el cloruro de mercurio. Sin embargo, si se agrega una cantidad excesivamente grande, el agente de cloración ocasiona la corrosión del humo y del aparato aguas abajo incluido en el sistema para enfrentarse al problema del acortamiento de la vida de la instalación de la planta. Igualmente, se genera un problema adicional de que el coste de la instalación se incrementa, dependiendo de la cantidad de inyección del agente de cloración.

Para ser más específicos, un calentador de aire, un colector de polvo, un calentador de gas (intercambiador de calor) y una torre de absorción de desulfuración están dispuestos en el orden mencionado sobre la etapa aguas abajo del aparato de desnitrificación. En particular, la corrosión y rotura del aparato están grandemente afectadas por el agente de cloración en el intercambiador de calor en el cual se lleva a cabo el enfriamiento. Igualmente, puesto que el agente de cloración entra también en la torre de desulfuración, la concentración de cloro en la solución de absorción se incrementa de manera que ocasiona un problema con respecto de la corrosión y rotura en la porción de metal de dentro de la torre de absorción de desulfuración. Además, si se incrementa la concentración de cloro en la torre de absorción de desulfuración, se genera un nuevo problema dado que se reduce el rendimiento de oxidación en la etapa de desulfuración o se reduce el propio rendimiento de desulfuración. En este caso, es posible que se reduzca el rendimiento del sistema entero. Además, con el incremento en la concentración de cloro, se incrementa la capacidad de espumación de la solución de absorción. En este caso, es posible que al incrementarse la pérdida de presión dentro de la torre de absorción se incremente la energía para operar la torre de adsorción de desulfuración.

La Patente de EE.UU. 6.136.281, describe un procedimiento para la recuperación de mercurio a partir de una corriente de gas de humos usando un aparato que comprende unos medios de canalización para dirigir el flujo del gas de humos, un nuevo sustrato recubierto de metal como medio de oxidación para convertir Hg(0) a HgCl<sub>2</sub> en un gas de humos que sale del horno de combustión y unos medios de depuración por lavado para eliminar del gas de humos el HgCl<sub>2</sub> formado.

### **Divulgación de la invención**

Un primer objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento de eliminación de mercurio de un gas residual, en el cual el mercurio metal se oxida a cloruro de mercurio mediante un catalizador sólido bajo una temperatura de reacción no superior a 300°C, seguido de la eliminación del mercurio mediante el uso de una solución de absorción alcalina, haciendo posible, de esta forma, oxidar de manera estable el mercurio metal a cloruro de mercurio sin la adición de un agente de cloración tal como HCl incluso en el caso de usar un combustible de bajo contenido en Cl.

Un segundo objeto de la presente invención es proporcionar un aparato para la eliminación de mercurio procedente de un gas residual, el cual permite oxidar de manera estable el mercurio metal a cloruro de mercurio, que comprende un aparato de oxidación catalítica para la oxidación del mercurio metal contenido en un gas residual de combustión que contiene SO<sub>2</sub> y mercurio a cloruro de mercurio bajo una temperatura de reacción no superior a 300°C mediante el uso de un catalizador sólido, un aparato de desulfuración en húmedo para eliminar mercurio mediante el uso de una solución de absorción alcalina, y un aparato de control de temperatura para controlar la temperatura de reacción en la oxidación de mercurio metal a cloruro de mercurio.

De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, el cual está destinado a lograr los objetos descritos anteriormente, se proporciona un procedimiento de eliminación de mercurio a partir de un gas residual de combustión que contiene SO<sub>x</sub> y mercurio mediante el uso de un aparato para la eliminación de mercurio que incluye un aparato de oxidación catalítico en el cual se oxida el mercurio a cloruro de mercurio en la presencia de un catalizador sólido, un aparato de desulfuración en húmedo para la eliminación de mercurio mediante el uso de una solución de absorción alcalina, y un aparato de control de temperatura para controlar la temperatura de reacción en la oxidación de mercurio metal a cloruro de mercurio, caracterizado porque comprende la oxidación del mercurio metal a cloruro de mercurio bajo la temperatura de reacción no superior a 300°C en la presencia de un catalizador sólido, y la eliminación de mercurio mediante el uso de una solución de absorción alcalina, caracterizado porque el usado es un catalizador sólido preparado para permitir que al menos a un tipo de las especies activas seleccionadas entre el grupo constituido por Pt, Ru, Rh, Rd, Ir, V, W, Mo, Ni, Co, Fe, Cr, Cu y Mn esté soportado por un soporte constituido por al menos un tipo de un material seleccionado entre el grupo constituido por TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y WO<sub>3</sub> y/o zeolita o un catalizador sólido preparado para permitir que al menos un tipo de un metal del grupo VIII seleccionado entre el grupo constituido por níquel, rutenio, rodio, paladio y platino, y un sulfato o un precursor del sulfato esté soportado por un soporte constituido por un hidróxido o un óxido de al menos un tipo de un metal del grupo IV seleccionado entre el grupo constituido por silicio, titanio y circonio y/o el hidróxido u óxido de aluminio, seguido de la estabilización del sistema catalítico resultante mediante secado en estufa.

Además, de acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un aparato para la eliminación de mercurio a partir de un gas residual de combustión, caracterizado porque comprende un aparato de oxidación catalítica en el cual el mercurio metal en un gas residual de combustión que contiene SO<sub>x</sub> y mercurio se oxida a cloruro de mercurio bajo la temperatura de reacción no superior a 300°C en la presencia de un catalizador sólido, un

5 aparato de desulfuración en húmedo para la eliminación de mercurio mediante el uso de una solución de absorción alcalina, un aparato para el control de temperatura para controlar la temperatura de reacción en la oxidación del mercurio metal a cloruro de mercurio, y un catalizador sólido, caracterizado porque el usado es un catalizador sólido preparado para permitir que al menos a un tipo de las especies activas seleccionadas entre el grupo constituido por Pt, Ru, Rh, Rd, Ir, V, W, Mo, Ni, Co, Fe, Cr, Cu y Mn esté soportado por un soporte constituido por al menos un tipo de un material seleccionado entre el grupo constituido por TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y WO<sub>3</sub> y/o zeolita, un catalizador sólido preparado para permitir al menos un tipo de un metal del grupo VIII seleccionado entre el grupo constituido por níquel, rutenio, rodio, paladio y platino, y un sulfato o un precursor del sulfato esté soportado por un soporte constituido por un hidróxido o un óxido de al menos un tipo de un metal del grupo IV seleccionado entre el grupo constituido por silicio, titanio y circonio y/o el hidróxido u óxido de aluminio, seguido de la estabilización del sistema catalítico resultante mediante secado en estufa.

15 En la presente invención, es deseable que la temperatura de reacción para llevar a cabo la reacción entre un gas residual de combustión y el catalizador sólido esté comprendida dentro de un intervalo de entre 60°C y 200°C. Si la reacción se lleva a cabo dentro del intervalo de temperaturas dado anteriormente, el cloruro de mercurio formado se vuelve estable.

En la presente invención, el mercurio metal se oxida a cloruro de mercurio bajo la temperatura de reacción no superior a 300°C. Debería señalarse en relación con esto, que el cloruro de mercurio se vuelve estable bajo temperaturas no superiores a 300°C independientemente de las propiedades del combustible, incluso cuando el contenido en Cl del combustible es bajo.

20 En la presente invención, se deseable medir la temperatura del gas residual de combustión en el orificio de entrada del aparato de oxidación catalítica y/o la concentración del mercurio metal o del cloruro de mercurio en el gas residual de combustión en el orificio de salida del aparato de oxidación catalítica y controlar la temperatura del gas residual de combustión mediante el uso de un aparato de control de temperatura en el orificio de entrada del aparato de oxidación catalítica en base al valor medido.

25 Además, en la presente invención, es deseable disponer de unos medios de control de temperatura provistos con al menos uno de unos medios de calentamiento que usan un calentador o un vapor y unos medios de enfriamiento que usan un enfriador en la zona aguas arriba del aparato de oxidación catalítica. Esto debido a que los medios de control de temperatura sirven para controlar la temperatura del gas residual de combustión en el orificio de entrada del aparato de oxidación catalítica. Igualmente, es deseable disponer de unos medios de intercambio de calor (intercambiador de calor) tal como un calentador gas-gas en la zona aguas arriba del aparato de oxidación catalítica dado que el intercambiador de calor sirve para controlar la temperatura del gas residual de combustión en el orificio de entrada del aparato de oxidación catalítica.

35 De acuerdo con la construcción particular de la presente invención, es posible oxidar el mercurio metal de manera estable a cloruro de mercurio en la operación para eliminar mercurio en un sistema de tratamiento de gas de humos capaz de eliminar mercurio, en particular, un vapor de mercurio metal, contenido en una gran cantidad de gas generado a partir de una central eléctrica, incluso si el combustible usado tiene un bajo contenido en Cl e incluso si no se agrega un agente de cloración tal como HCl al sistema de reacción. De ello resulta que es posible operar el sistema de manera eficaz y de mantener el rendimiento del sistema sin aportar efectos perjudiciales a los aparatos aguas abajo.

40 Para ser más específicos, puesto que no se agrega un agente de cloración al sistema de reacción, es posible prevenir de manera eficaz el problema de la corrosión y rotura con respecto de los aparatos tales como el intercambiador de calor y la torre de absorción de desulfuración dispuestos aguas abajo del aparato de oxidación catalítica. Igualmente, se incrementa la concentración de cloro en la torre de absorción de desulfuración con el fin de prevenir que se reduzca el rendimiento de oxidación o el rendimiento de desulfuración en la etapa de desulfuración o para prevenir que se incremente la capacidad de espumación de la solución de absorción. De ello resulta que es posible mantener o mejorar el rendimiento del sistema completo incluyendo el rendimiento de desulfuración.

45 Además, de acuerdo con la presente invención, es innecesario usar una instalación de pulverización de un agente de cloración tal como cloruro de hidrógeno. Igualmente, en la presente invención no se requiere el coste del producto tal como el coste del agente de cloración. Debería indicarse también que es posible aplicar la idea técnica de la presente invención a una fuente de gas residual descargada a una temperatura más baja tal como un gas residual de combustión, y que es posible operar de manera eficaz el aparato de la presente invención y de mantener el rendimiento del aparato como un sistema de eliminación de mercurio estable mediante el control de la temperatura del catalizador.

### **Breve descripción de los dibujos**

55 La Figura 1 es un diagrama de bloque que muestra esquemáticamente la construcción del aparato para la eliminación de mercurio a partir de un gas residual de acuerdo con una realización de la presente invención;

La Figura 2 muestra esquemáticamente la construcción del aparato para la eliminación de mercurio a partir de un gas residual de acuerdo con otra realización de la presente invención;

La Figura 3 es una gráfica que muestra la relación entre la temperatura incluida en las condiciones del gas residual y la relación de la composición de equilibrio del mercurio metal/cloruro de mercurio; y

La Figura 4 es un diagrama de bloque que muestra esquemáticamente la construcción de un aparato para la eliminación de mercurio a partir de un gas residual de acuerdo con otra realización aún de la presente invención.

## 5 **El mejor modo de llevar a cabo la invención**

A continuación, se describirá la invención más en detalle.

En el tratamiento del gas residual de la presente invención para el tratamiento de un gas residual que contiene óxidos de azufre ( $\text{SO}_x$ ) y el mercurio metal (Hg), el mercurio metal se oxida a cloruro de mercurio en un aparato de oxidación catalítica, seguido de la realización de una desulfuración en húmedo mediante el uso de una solución de absorción alcalina. En la presente invención, se mide la temperatura del gas residual en el orificio de entrada del aparato de oxidación catalítica, y sobre la zona aguas arriba del aparato de oxidación catalítica se disponen unos medios de control de temperatura que usan unos medios de calentamiento tal como un calentador o vapor o un intercambiador de calor tal como un calentador gas-gas (GGH) con el fin de controlar que la temperatura del gas residual esté dentro de un intervalo de temperatura prescrito. Igualmente, se mide consecutivamente la concentración de mercurio metal o la concentración del cloruro de mercurio en el gas residual en el orificio de salida del aparato de oxidación catalítica con el fin de permitir a los medios de control de temperatura o al intercambiador de calor mencionado anteriormente el controlar la temperatura del gas residual en el orificio de entrada del aparato de oxidación catalítica en base a la concentración de mercurio medida. Como un resultado de ello, es posible oxidar de manera eficaz el mercurio metal a cloruro de mercurio bajo la temperatura la más eficaz.

La Figura 1 muestra un ejemplo del sistema (aparato para la eliminación de mercurio a partir de un gas residual) en el caso de usar los procedimientos descritos anteriormente. La realización específica del procedimiento de tratamiento de la presente invención se describirá a continuación en detalle con referencia al dibujo.

En la presente invención, un gas residual que contiene  $\text{SO}_x$  y mercurio se trata en la presencia de un catalizador sólido con el fin de oxidar el mercurio metal a cloruro de mercurio, seguido de la realización de una desulfuración en húmedo mediante el uso de una solución de absorción alcalina. En la realización del procedimiento de tratamiento particular, el gas residual se pone en contacto con una solución de absorción tal como una solución en circulación de una lechada de cal en una torre de absorción de desulfuración dispuesta dentro del sistema con el fin de permitir la eliminación por absorción del  $\text{SO}_x$ . Igualmente, mezclado con el mercurio contenido en el gas residual, está disuelto cloruro de mercurio ( $\text{HgCl}_2$ ) en la solución de absorción con el fin de ser eliminada. Sin embargo, la solubilidad en agua del mercurio metal mezclado con el mercurio contenido en el gas residual es muy baja y, en consecuencia, no es eliminado por la solución de absorción. Como un resultado de ello, el mercurio metal está contenido en el gas residual procedente de la torre de absorción de desulfuración en la forma de un vapor de mercurio metal con el fin de pasar a través de la torre de absorción de desulfuración 7.

En esta situación, en la presente invención, el mercurio metal se convierte en un cloruro de mercurio soluble en agua mediante un aparato de oxidación catalítica dispuesto aguas arriba del aparato de desulfuración y, a continuación, el gas residual que contiene cloruro de mercurio es guiado dentro de la torre de absorción de desulfuración.

En el sistema mostrado en la Figura 1, un aparato de desnitrificación 2, un calentador de aire (A/H) 3, un colector de polvo 4, un intercambiador de calor 5 para la recuperación de la energía calorífica, un aparato de oxidación catalítica 6, una torre de absorción de desulfuración (aparato de desulfuración en húmedo) 7, un recalentador 8 y una chimenea 9, están dispuestos aguas abajo de una caldera 1 en el orden mencionado. El sistema comprende igualmente un aparato de control de temperatura 10 al cual se suministran señales que indican una temperatura del gas Y en el orificio de entrada "a" del aparato de oxidación catalítica 6 y una concentración de Hg en el orificio de salida "b" y una válvula de control del caudal de flujo del medio de calentamiento 11 a la cual se suministra una señal de control del caudal de flujo a partir del aparato de control de temperatura 10.

El colector de polvo 4 incluido en el sistema mostrado en la Figura 1 no está particularmente limitado siempre y cuando sea posible recolectar un polvo grueso antes de introducir el gas residual dentro de la torre de absorción de desulfuración 7. Igualmente, no está particularmente limitada la torre de absorción de desulfuración 7. Por ejemplo, es posible usar un aparato de desulfuración en húmedo del tipo generalmente usado para el tratamiento de un gas de humos o un aparato de desulfuración que tiene una torre de enfriamiento dispuesta en la fase frontal de la torre de absorción.

En el sistema de desulfuración de la construcción descrita anteriormente, el recalentador 8, etc., están dispuestos aguas abajo de la torre de absorción de desulfuración 7, y el gas residual se libera al aire atmosférico mediante la chimenea 9 a través de estos aparatos. Debería señalarse que el gas residual de combustión de una temperatura reducida se calienta en el recalentador 8 mediante la energía recuperada por el intercambiador de calor 5 en la fase frontal de la torre de absorción de desulfuración 7. En relación con esto, debería señalarse que si el gas residual de una temperatura reducida se libera tal cual está al aire atmosférico a través de la chimenea 9, se crea el problema de un humo blanco, causado, por ejemplo, por la generación de vapor de agua. En el caso de liberar el gas residual de combustión al aire atmosférico, se calienta un gas después de la limpieza con el fin de permitir la liberación de un

gas de alta temperatura al aire atmosférico. En consecuencia, en la presente invención, el recalentador 8 para suministrar calor al gas residual está dispuesto aguas abajo del aparato de desulfuración en húmedo 7.

5 Incidentalmente, tanto el intercambiador de calor 5 como el recalentador 8 está formado por un calentador de gas del tipo que la energía calorífica se intercambia con un medio calorífico A usado como un medio. Es suficiente tanto para el intercambiador de calor 5 como para el recalentador 8 enfriar o calentar el gas residual y, en consecuencia, es posible tanto para el intercambiador de calor 5 como para el recalentador 8 que sea un calentador gas-gas para realizar directamente de un intercambio de calor, incluso si este intercambiador de calor 5 como recalentador 8 pertenecen a sistemas diferentes.

10 El cloro contenido en el combustible está presente en la forma de HCl en el gas residual generado a partir de la caldera 1, y el mercurio metal (Hg) se oxida a cloruro de mercurio ( $\text{HgCl}_2$ ) en la presencia de un catalizador dentro del aparato de oxidación catalítica 6. En la torre de absorción de desulfuración 7, el  $\text{SO}_2$  contenido en el gas residual se elimina conjuntamente con  $\text{HgCl}_2$ . La concentración de HCl es marcadamente superior a la concentración de Hg en el gas residual y, en consecuencia, una cantidad excesivamente grande de HCl está contenida en el gas residual. Sin embargo, puesto que el HCl es absorbido por una solución acuosa alcalina tal como un agua con cal en el aparato de desulfuración, no se libera HCl al aire atmosférico a través de la chimenea. El gas residual que tiene el Hg eliminado en la torre de absorción de desulfuración 7 se introduce dentro del recalentador 8 con el fin de calentarlo mediante la energía calorífica recuperada por el intercambiador de calor 5 y, a continuación, se libera al aire atmosférico a través de la chimenea 9.

20 En la construcción particular de la presente invención descrita anteriormente, el mercurio metal se oxida a un compuesto de mercurio soluble en agua en la presencia de un catalizador sólido, y el compuesto de mercurio soluble en agua de dentro del gas residual se elimina en la etapa del procedimiento de desulfuración en húmedo. En relación con esto, debería indicarse que la temperatura óptima para la aplicación de un tratamiento de oxidación al mercurio metal cambia dependiendo del contenido en Cl en el combustible. En consecuencia, se genera un problema dado que el mercurio metal no está suficientemente oxidado debido a que la temperatura del gas residual es excesivamente superior o inferior a la temperatura óptima indicada anteriormente como para dar lugar a que el mercurio metal sea descargado al aire atmosférico.

25 Bajo estas circunstancias, en la realización de la presente invención, la temperatura del gas dentro del aparato de oxidación catalítica 6 se controla a una temperatura apropiada ajustando el caudal de flujo del medio de calentamiento A suministrado dentro del intercambiador de calor 5 dispuesto sobre la zona aguas arriba dependiendo de la temperatura del gas en el orificio de entrada "a" del aparato de oxidación catalítica 6 y/o la concentración de mercurio metal o la concentración de cloruro de mercurio en el orificio de salida "b".

30 Cuando la temperatura del gas dentro del aparato de oxidación catalítica 6 se controla mediante la detección de la temperatura del gas en el orificio de entrada "a" del aparato de oxidación catalítica 6, la temperatura del gas Y en el orificio de entrada "a" del aparato de oxidación catalítica 6 se detecta y compara con una temperatura de referencia fijada previamente dentro del aparato de control de temperatura 10, dependiendo del tipo de combustible, y se suministra una señal de control del caudal de flujo Z determinada a partir de la cantidad de cambio a la válvula de control de caudal de flujo del medio de calentamiento 11. La cantidad del medio de calentamiento suministrada al cambiador de calor 5 se cambia mediante el ajuste de la válvula de control del caudal de flujo del medio de calentamiento 11 con el fin de controlar la temperatura del gas en el orificio de salida del intercambiador de calor 5 a una temperatura apropiada.

35 Tal como se ha descrito anteriormente, el aparato para la eliminación de mercurio a partir de un gas residual, el cual se muestra en la Figura 1, comprende el aparato de oxidación catalítica 6, en el cual el mercurio metal contenido en el gas residual de combustión que contiene  $\text{SO}_x$  y mercurio, se oxida a cloruro de mercurio en la presencia de un catalizador sólido y bajo la temperatura de reacción no superior a  $300^\circ\text{C}$ , la torre de absorción de desulfuración 7 en la cual se elimina el mercurio mediante una solución de absorción alcalina, y el aparato de control de temperatura 10 para controlar la temperatura de reacción en la oxidación del mercurio metal a cloruro de mercurio. La construcción particular de la presente invención hace posible controlar la temperatura del gas en el orificio de salida del intercambiador de calor 5 a una temperatura apropiada. De ello se deduce que el mercurio metal puede oxidarse de manera estable a cloruro de mercurio incluso si no se agrega un agente de cloración tal como HCl al sistema de reacción con el fin de eliminar de manera eficaz el mercurio metal a partir del gas residual.

45 La descripción siguiente abarca el caso en que la temperatura del gas en el aparato de oxidación catalítica 6 esté controlada mediante la detección de la concentración de mercurio en el orificio de salida "b" del aparato de oxidación catalítica 6.

50 Debería señalarse que la concentración de mercurio metal en el orificio de entrada "a" del aparato de oxidación catalítica 6 está determinada por el tipo de combustible. Por otra parte, la concentración de mercurio metal o la concentración de cloruro de mercurio en el orificio de salida "b" del aparato de oxidación catalítica 6, está determinada por la relación entre el coeficiente de oxidación del mercurio metal, la concentración de Hg en el orificio de entrada del aparato de oxidación catalítica 6, y la concentración de Hg en el orificio de salida del aparato de oxidación catalítica 6, tal como se muestra mediante las fórmulas (2) y (3) mostradas a continuación:

$$C_{out} = C_{in}(1 - \eta) \quad (2)$$

$$C'_{out} = C_{in} \cdot \eta \quad (3)$$

5 en las que  $C_{in}$  representa la concentración de Hg en el orificio de entrada del aparato de oxidación catalítica 6,  $C_{out}$  representa la concentración de Hg en el orificio de salida del aparato de oxidación catalítica 6,  $C'_{out}$  representa la concentración de  $HgCl_2$  en el orificio de salida del aparato de oxidación catalítica 6, y  $\eta$  representa el coeficiente de oxidación del mercurio metal.

Tal como resulta evidente a partir de las fórmulas (2) y (3) dadas anteriormente, la temperatura apropiada puede obtenerse a partir de la relación entre la temperatura del catalizador y el coeficiente de oxidación del mercurio metal.

10 Bajo estas circunstancias, en la realización de la presente invención, se detectan la temperatura del gas Y en el orificio de entrada "a" del aparato de oxidación catalítica 6 y la concentración X del mercurio metal o del cloruro de mercurio en el orificio de salida "b" del aparato de oxidación catalítica 6, y la señal que indica los valores detectados son suministrados al dispositivo de control de temperatura 10. En el dispositivo de control de temperatura 10, se calcula el coeficiente de oxidación del mercurio en base a la concentración X del mercurio metal o del cloruro de mercurio, y se calcula la temperatura óptima a partir de la relación entre la temperatura del catalizador fijada previamente dependiendo del tipo del combustible y el coeficiente de oxidación del mercurio metal. Igualmente, se compara la temperatura del gas dentro del aparato de oxidación catalítica 6 con la temperatura del gas Y referida anteriormente, y se suministra una señal de control del caudal de flujo Z obtenido a partir de la cantidad del cambio a la válvula de control del caudal de flujo del medio de calentamiento 11. La cantidad del medio de calentamiento suministrado dentro del intercambiador de calor 5 se cambia mediante el ajuste de la válvula de control del flujo del medio de calentamiento 11 con el fin de controlar la temperatura del gas en el orificio de salida del intercambiador de calor 5 a una temperatura apropiada.

15 El gas residual tratado en la presente invención incluye, por ejemplo, un gas residual generado a partir de una central termoeléctrica que usa la combustión de un combustible que contiene azufre y mercurio tal como carbón o un aceite de hidrocarburo pesado, un gas residual generado a partir de una caldera usada, por ejemplo, en una fábrica, y un gas residual generado a partir de un horno de calentamiento incluido en una fábrica de metal, una refinería de petróleo, una planta petroquímica, etc. Debería señalarse que mediante el procedimiento y aparato de la presente invención, se trata una gran cantidad de un gas residual que contiene dióxido de carbono,  $SO_x$ , hollines o agua.

20 En la presente invención, pueden usarse los aparatos de desulfuración en húmedo convencionales. La solución de absorción usada para la desulfuración en húmedo incluye una solución acuosa (solución de absorción alcalina) de absorbentes tales como carbonato cálcico, óxido de calcio, hidróxido cálcico, carbonato sódico y sosa caústica.

25 El catalizador sólido usado en la presente invención incluye un catalizador preparado para permitir que al menos una especie activa seleccionada entre el grupo constituido por Pt, Ru, Rh, Rd, Ir, V, W, Mo, Ni, Co, Fe, Cr, Cu y Mn esté soportada por al menos un soporte seleccionado entre el grupo constituido por  $TiO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$  y  $WO_3$  y/o zeolita. Igualmente, es posible usar un catalizador sólido preparado para permitir que al menos un tipo de un metal del grupo VIII seleccionado entre el grupo constituido por níquel (Ni), rutenio (Ru), rodio (Rh), paladio (Pd) y platino (Pt), sulfato de plata o un material precursor de sulfato de plata esté contenido en un soporte tal como un hidróxido o un óxido de al menos un tipo de un metal del grupo IV seleccionado entre el grupo constituido por silicio (Si), titanio (Ti) y circonio y/o hidróxido u óxido de aluminio, seguido de la calcinación de la estructura resultante con el fin de estabilizar la estructura resultante.

30 Es particularmente deseable usar titanio como un soporte. Debería señalarse que un catalizador preparado para permitir que al menos un tipo de un óxido seleccionado entre el grupo constituido por un óxido de vanadio, tungsteno o molibdeno que esté soportado como una especie de metal activo en un soporte formado de un óxido de material compuesto de titanio muestra una actividad satisfactoria.

35 En la presente invención, es deseable usar un óxido de titanio en la forma de un óxido de material compuesto con el fin de incrementar el área superficial específica y la cantidad del ácido sólido del catalizador de descomposición. El metal que forma el óxido de material compuesto conjuntamente con titanio incluye, por ejemplo, silicio (Si), circonio (Zr), aluminio (Al) y tungsteno (W). Para ser más específicos, es posible usar un óxido de material compuesto que contenga titanio y silicio, un óxido de material compuesto que contenga titanio y circonio, un óxido de material compuesto que contenga titanio y aluminio, y un óxido de material compuesto que contenga titanio y tungsteno. Cualquiera de estos óxidos de material compuesto es improbable que forme un sulfato y, en consecuencia, permite el mantenimiento de una estructura estable con el fin de hacer posible incrementar el área superficial específica y la cantidad del ácido sólido.

40 Igualmente, es posible usar un óxido de material compuesto ternario tal como un óxido de material compuesto que contenga silicio y circonio conjuntamente con titanio, un óxido de material compuesto que contenga silicio y tungsteno conjuntamente con titanio, un óxido de material compuesto que contenga silicio y aluminio conjuntamente con titanio, un óxido de material compuesto que contenga circonio y aluminio conjuntamente con titanio, y un óxido de material compuesto que contenga circonio y tungsteno conjuntamente con titanio.

La composición del soporte en el caso de un óxido de material compuesto no está particularmente limitada. No obstante, es deseable para el soporte que contenga, por ejemplo, 70 a 95 partes en peso de titanio y 30 a 5 partes en peso de un óxido de silicio (S), circonio (Zr), aluminio (Al) y/o tungsteno (W). Si la cantidad del óxido está comprendida dentro del intervalo indicado anteriormente, el catalizador contiene la cantidad la más grande del ácido sólido de manera que muestra una alta actividad catalítica. Si la cantidad del óxido no está comprendida dentro del intervalo indicado anteriormente, es imposible obtener una cantidad suficientemente grande del catalizador sólido.

Cualquier sal de metal tal como un cloruro, un sulfato o un nitrato, puede usarse como la materia prima para proporcionar los elementos que forman el óxido de material compuesto. Para ser más específicos, la sal de metal en la forma de una solución acuosa se hace gotear dentro de una solución acuosa alcalina tal como una solución acuosa de amoníaco o de carbonato sódico, con el fin de lograr la co-precipitación. Igualmente, es posible usar cada materia prima de alcóxido metálico con el fin de obtener un hidróxido complejo mediante, por ejemplo, hidrólisis. La torta de hidróxido complejo formada por la co-precipitación o hidrólisis se lava y, a continuación, se seca mediante el secado en estufa de la torta seca bajo temperaturas comprendidas dentro del intervalo de entre 200°C y 650°C con el fin de obtener un óxido de material compuesto deseado. Debería señalarse que, si la temperatura de secado en estufa es inferior a 200°C, es imposible mantener la sal metálica en la forma de un óxido. Por otra parte, si la temperatura de secado en estufa excede de 650°C, las partículas se funden entre sí disminuyendo el área superficial del catalizador.

En el catalizador usado en la presente invención, al menos un elemento seleccionado entre el grupo constituido por Pt, Ru, Rh, Pd, Ir, V, W, Mo, Ni, Co, Fe, Cr, Cu y Mn está soportado sobre el óxido de material compuesto usado como un soporte. Cualquiera de los óxidos ejemplificados anteriormente muestra un poder de oxidación tal como para que sea posible oxidar el mercurio metal a cloruro de mercurio. Igualmente, cualquiera de los óxidos mencionados anteriormente es excelente en cuanto a duración con relación a un compuesto de azufre y un metal pesado.

Los componentes y la relación de mezcla de los componentes de la composición del catalizador no están particularmente limitados en la presente invención. Sin embargo, en un ejemplo típico, es deseable que el catalizador comprenda 1 a 20 partes en peso del componente catalítico en el caso de un sistema componente tal como pentóxido de vanadio con relación a 100 partes en peso de del soporte constituido por un único tipo de un óxido o un óxido de material compuesto. Igualmente, en el caso de un sistema binario, es deseable usar un catalizador que contenga 1 a 10 partes en peso de pentóxido de vanadio y 2 a 25 partes en peso de trióxido de tungsteno o un catalizador que contenga 1 a 10 partes en peso de pentóxido de vanadio y 2 a 25 partes en peso de trióxido de molibdeno. Igualmente, en el caso de un sistema ternario, es deseable usar un catalizador que contenga 1 a 10 partes en peso de pentóxido de vanadio, 1 a 20 partes en peso de trióxido de tungsteno y 1 a 20 partes en peso de trióxido de molibdeno.

La actividad catalítica del catalizador se incrementa al incrementarse la cantidad del metal activo soportado por el soporte. Sin embargo, si el metal activo está excesivamente soportado por el soporte, es posible promover una reacción secundaria tal como la reacción para convertir SO<sub>2</sub> en SO<sub>3</sub>. En tal situación, es deseable que la cantidad del metal activo esté comprendida dentro del intervalo indicado anteriormente. Incidentalmente, el SO<sub>3</sub> genera el problema de que se produce la corrosión del equipo. Igualmente, es posible usar únicamente el óxido de metal indicado anteriormente. Como alternativa, es posible también agregar una materia inorgánica al óxido metálico o tener el óxido metálico soportado por un sustrato para uso en la presente invención.

Igualmente, en la presente invención, es posible usar un catalizador sólido preparado para permitir que al menos un tipo de un metal del grupo VIII seleccionado entre el grupo constituido por níquel, rutenio, rodio, paladio y platino y un grupo sulfato o un material precursor del grupo sulfato esté soportado por un soporte constituido por un hidróxido o un óxido de al menos un metal del grupo IV seleccionado entre el grupo constituido por silicio, titanio y circonio y/o un hidróxido o un óxido de aluminio, seguido del secado en estufa de la estructura resultante con el fin de estabilizar la estructura resultante.

Es posible moldear integralmente el catalizador usado en el aparato de oxidación catalítica y adoptar una forma opcional. Por ejemplo, es posible que el catalizador indicado anteriormente tenga una forma de un gránulo, una placa o un cilindro. Igualmente, es posible que el catalizador esté corrugado o que tenga una estructura de nido de abejas. Incidentalmente, es naturalmente deseable que el catalizador tenga un gran área de contacto con el gas. Sin embargo, no es deseable que el catalizador tenga un área de contacto excesivamente grande con el gas dado que la contrapresión de fluidificación del gas residual se incrementa dependiendo del grado de la densidad de carga de un catalizador en polvo. Como una medida para contrarrestar esta dificultad, es deseable en general usar un catalizador moldeado, por ejemplo, con una estructura de nido de abejas obtenida mediante la compresión de un catalizador en polvo que tenga la densidad prescrita sin una disminución excesiva del área superficial específica del catalizador.

Con el fin de confirmar el efecto de la eliminación del mercurio producida por la presente invención, se llevaron a cabo experimentos tal como sigue a continuación. Es innecesario decir que la presente invención no está limitada en absoluto por la descripción de los ejemplos descritos más adelante.

A continuación, se describen procedimientos de preparación de catalizadores de nido de abeja 1 a 5.

**[Preparación de catalizadores de nido de abeja 1 y 2]**

En la primera etapa, se mezcló una solución acuosa de sulfato de titanilo ( $\text{TiSO}_4$ ) y una solución acuosa de sílice coloidal ( $\text{SiO}_2$ ) entre sí en la relación de mezcla  $\text{TiSO}_4:\text{SiO}_2$  de 90:10 en peso, seguido de calentamiento de la solución acuosa mezclada a  $70^\circ\text{C}$ . A continuación, se goteó una solución acuosa de amoníaco dentro de la solución acuosa mezclada calentada hasta que la solución mezclada mostró un valor de pH de 7, con el fin de formar un a lechada co-precipitada. Posteriormente, la lechada se agitó y envejeció durante 2 horas a  $70^\circ\text{C}$ , seguido de filtración de la lechada envejecida y lavado del filtrado con el fin de obtener un material de tipo torta. El material de tipo torta así obtenido se secó a  $100^\circ\text{C}$  y, a continuación, se secó en estufa a  $500^\circ\text{C}$  durante 5 horas con el fin de obtener un óxido de material compuesto de  $\text{TiO}_2\cdot\text{SiO}_2$ . El óxido de material compuesto así obtenido se denomina en adelante en la presente invención como óxido de material compuesto 1.

En la etapa siguiente, se disolvió metavanadato de amonio en una solución acuosa de metil amina de manera tal que 5 partes en peso de  $\text{V}_2\text{O}_5$  estaban contenidas en la solución acuosa con relación a 100 partes en peso del óxido de material compuesto 1, y la solución acuosa resultante se goteó sobre el óxido en polvo indicado anteriormente.

La mezcla resultante se amasó repetidamente y se secó con el fin de permitir que el  $\text{V}_2\text{O}_5$  estuviera soportado por el óxido de material compuesto, obteniéndose, de esta forma, una muestra. La muestra así obtenida se secó en estufa a  $500^\circ\text{C}$  durante 5 horas con el fin de obtener un catalizador en polvo 1.

Por otra parte, se disolvió paratungstato amónico y metavanadato amónico en una solución acuosa de metil amina de manera tal que 8 partes en peso de  $\text{WO}_3$  y 5 partes en peso de  $\text{V}_2\text{O}_5$  estaban contenidas en la solución acuosa resultante con relación a 100 partes en peso del óxido de material compuesto 1. A continuación, la solución acuosa resultante se goteó sobre el óxido de material compuesto y la mezcla resultante se amasó repetidamente y se secó con el fin de permitir que el  $\text{WO}_3$  y el  $\text{V}_2\text{O}_5$  estuvieran soportados por el óxido de material compuesto, obteniéndose, de esta forma, una muestra. La muestra así obtenida se secó en estufa a  $500^\circ\text{C}$  durante 5 horas con el fin de obtener un catalizador en polvo 2.

Además, se agregó un agua amoniacal a la mezcla que incluía 3 partes en peso de una fibra de vidrio usada como un aglomerante, 3 partes en peso de caolín y 3 partes en peso de acetato de celulosa usado como un plastificante orgánico, seguido del amasado de la mezcla. La mezcla amasada se sometió a un moldeo por extrusión con el fin de obtener un moldeo integral de una estructura de nido de abeja con una separación de 5 mm (espesor de pared de 1,0 mm). El moldeo así obtenido se secó y, a continuación, se secó en estufa a  $500^\circ\text{C}$  durante 5 horas con el fin de eliminar el plastificante orgánico, obteniéndose, de esta forma, los catalizadores de nido de abeja 1 y 2.

**[Preparación del catalizador de nido de abeja 3]**

Mediante un procedimiento similar al usado para la obtención del óxido de material compuesto 1, se obtuvo un óxido de material compuesto 2, excepto que se agregó oxinitruro de circonio en lugar de la sílice coloidal en una relación de mezcla  $\text{TiO}_2:\text{ZrO}_2$  de 90:1 en el procedimiento de preparación de los catalizadores de nido de abeja 1 y 2. A continuación, se obtuvo el catalizador en polvo 3 usando el óxido de material compuesto 2 mediante un procedimiento similar al usado para la obtención de los catalizadores de nido de abeja 1 y 2. Además, se preparó un catalizador de nido de abeja 3 mediante un procedimiento similar al usado para la preparación de los catalizadores de nido de abeja 1 y 2.

**[Preparación del catalizador de nido de abeja 4]**

Con el fin de obtener un catalizador en polvo 4, se impregnó un hidróxido de circonio ( $\text{Zr}(\text{OH})_4$ ) en polvo con una solución acuosa de sulfato de níquel que contenía 5 partes en peso del níquel metal con relación a 100 partes en peso del soporte, seguido del secado en estufa del hidróxido de circonio impregnado en polvo a  $600^\circ\text{C}$  durante 3 horas. A continuación, se preparó un catalizador de nido de abeja 4 mediante un procedimiento similar al usado para la preparación de los catalizadores de nido de abeja 1 y 2.

**[Preparación del catalizador de nido de abeja 5]**

Con el fin de obtener un catalizador en polvo 5, se impregnó un óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) en polvo con una solución acuosa de cloruro platínico que contenía 0,5 partes en peso de Pt con relación a 100 partes en peso del soporte, seguido del secado en estufa del óxido de titanio impregnado en polvo a  $500^\circ\text{C}$  durante 3 horas y, posteriormente, la reducción del material secado en estufa con hidrógeno a  $300^\circ\text{C}$  durante 1 hora con el fin de obtener un catalizador en polvo 5. A continuación, se preparó un catalizador de nido de abeja 5 mediante un procedimiento similar al usado para la preparación del catalizador de nido de abeja 1.

A continuación, se describirán algunos Ejemplos de la presente invención.

**(Ejemplo 1)**

Se realizó un ensayo para valorar el coeficiente de oxidación de mercurio y el coeficiente de eliminación de mercurio en una botella de absorción, con respecto a cada uno de los tres tipos de catalizadores, mediante el uso de un apa-

rato para la eliminación de mercurio a partir de un gas residual mostrado en la Figura 2. En el aparato usado en el Ejemplo 1, se agregó un gas CO<sub>2</sub>, un gas O<sub>2</sub>, un vapor de H<sub>2</sub>O y HCl a un gas N<sub>2</sub>, y la mezcla de gas así preparada se mezcló con un vapor del mercurio metal con el fin de preparar un seudo gas 11.

5 El seudo gas 11 así preparado se introdujo en un reactor 12 provisto con un aparato de oxidación catalítica 6, y la temperatura del catalizador se controló mediante un calentador eléctrico 13. El gas del orificio de salida del aparato de oxidación catalítica 6 se introdujo parcialmente dentro de una botella de absorción 14.

El ensayo se llevó a cabo bajo una cantidad de gas de 90 l (litros) N/h(w), un catalizador SV de 3000 h<sup>-1</sup>, una temperatura del catalizador de 120°C, una concentración de mercurio de 20 µg/m<sup>3</sup>N, y una concentración de HCl de 1 ppm, tal como se muestra en la Tabla 1. El resto de las condiciones de ensayo se muestran en la Tabla 1.

10

Tabla 1

Cantidad de gas	90 lN/h
H <sub>2</sub> O	7%
CO <sub>2</sub>	12%
O <sub>2</sub>	5%
N <sub>2</sub>	Resto
HCl	1 ppm
Hg	20 µg/m <sup>3</sup> N
P	Presión normal
Temperatura	120°C
SV	3000h <sup>-1</sup>
Catalizador	(1) V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> (2) V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> (3) V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>
Composición del líquido	20% en peso de CaSO <sub>4</sub> , CaCO <sub>3</sub> 0,2 M
Temperatura de la solución de absorción	50°C

Durante el ensayo, se tomaron muestras de un gas de entrada "a" y de un gas de salida "b" del catalizador con el fin de medir la concentración de mercurio. La concentración del cloruro de mercurio se midió en el gas de salida "b" con el fin de obtener el coeficiente de oxidación de mercurio con el catalizador mediante la fórmula (4) dada a continuación:

15

$$L = M / N \times 100 \quad \dots (4)$$

en la que L representa el coeficiente de oxidación de mercurio (%), M representa la concentración de HgCl<sub>2</sub> en el orificio de salida del catalizador, y N representa la concentración de Hg en el orificio de entrada.

20

Igualmente, se muestreó un gas c en el orificio de salida de la botella de absorción con el fin de medir el coeficiente de eliminación de mercurio en la botella de absorción mediante la fórmula (5) dada a continuación:

$$U = (V - M) / V \times 100 \quad \dots (5)$$

en la que U representa el coeficiente de eliminación de mercurio (%), V representa la concentración de Hg en el orificio de entrada del catalizador, y M representa la concentración de Hg en el orificio de salida de la botella de absorción.

25

Se encontró que los coeficientes de oxidación de mercurio de los catalizadores de nido de abeja 1, 2 y 3 eran del 90%, 94% y 92%, respectivamente, lo que confirma que cada uno de estos catalizadores de nido de abeja muestra un alto coeficiente de oxidación de mercurio. Igualmente, se encontró que los coeficientes de eliminación de mercurio en la botella de absorción 14 eran del 92%, 95% y 94%, en los casos que se usaron los catalizadores de nido de abeja 1, 2 y 3, respectivamente, lo que confirma un alto rendimiento de eliminación de mercurio. En conclusión, se

ha dejado claro que el sistema de eliminación de mercurio es eficaz incluso bajo una temperatura relativamente baja y una baja concentración de HCl.

**(Ejemplo 2)**

- 5 Se realizó un ensayo para valorar el coeficiente de oxidación de mercurio y el coeficiente de eliminación de mercurio en una botella de absorción como en el Ejemplo 1, con respecto a los dos catalizadores adicionales (catalizadores de nido de abeja 4 y 5), mediante el uso del aparato mostrado en la Figura 2 bajo una temperatura aún más baja de 90°C. Las condiciones de ensayo para el Ejemplo 2 se muestran en la Tabla 2 dada a continuación:

Tabla 2

Cantidad de gas	90 IN/h
H <sub>2</sub> O	8%
CO <sub>2</sub>	14%
O <sub>2</sub>	4%
N <sub>2</sub>	Resto
HCl	2 ppm
Hg	20 µg/m <sup>3</sup> N
P	Presión normal
Temperatura	90°C
SV	1500h <sup>-1</sup>
Catalizador	(4) NiSO <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> (5) Pt/TiO <sub>2</sub>
Composición del líquido	20% en peso de CaSO <sub>4</sub> , CaCO <sub>3</sub> 0,2 M
Temperatura de la solución de absorción	50°C

- 10 Se encontró que los coeficientes de eliminación de mercurio en los casos en que se usaron los catalizadores de nido de abeja 4 y 5 eran del 88% y 85%, respectivamente, lo que confirma que se logra un alto rendimiento de oxidación de mercurio en los casos de usar cada uno de estos catalizadores de nido de abeja 4 y 5. Por otra parte, se encontró que los coeficientes de eliminación de mercurio en las botellas de absorción en los casos en que se usaron los catalizadores de nido de abeja 4 y 5 eran del 90% y 88%, respectivamente, lo que confirma un rendimiento suficiente-  
15 mente alto de eliminación de mercurio.

**(Ejemplo 3)**

- 20 Se realizó un ensayo para valorar el coeficiente de oxidación de mercurio y el coeficiente de eliminación de mercurio en una torre de absorción de desulfuración, mediante el uso de un aparato para la eliminación de mercurio a partir de un gas residual mostrado en la Figura 4, con respecto a tres tipos de catalizadores. La Tabla 3 dada a continuación muestra las condiciones del ensayo.

Tabla 3

Cantidad de gas	200 m <sup>3</sup> N/h
H <sub>2</sub> O	8%
CO <sub>2</sub>	14%
O <sub>2</sub>	4%
N <sub>2</sub>	Resto
SO <sub>2</sub>	500 ppm

Tabla 3 (Cont.)

HCl	5 ppm
Hg	10 $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{N}$
P	Presión normal
Temperatura	120°C
SV	3000h <sup>-1</sup>
Catalizador	(1) V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> (2) V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> (3) V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>
Composición del líquido	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M, 20% en peso de CaSO <sub>4</sub>

5 A continuación, se describirán las partes fundamentales del aparato mostrado en la Figura 4. Algunos elementos del aparato mostrado en la Figura 4 son iguales a los del aparato mostrado en la Figura 1, y los elementos comunes se indican mediante los mismos numerales de referencia con el fin de evitar el solapamiento de la descripción.

10 El numeral de referencia 21 mostrado en la Figura 4 indica un horno de combustión dentro del cual se suministran continuamente una corriente de aire A y un carbón finamente pulverizado B para la combustión del carbón B con el fin de generar un gas residual de combustión. Un pre-calentador 22, un colector de polvo eléctrico 23, un enfriador 24, un aparato de oxidación catalítica 6, una torre de absorción de desulfuración 7, un intercambiador de calor 26 y una chimenea 9 están conectados en el orden mencionado al horno de combustión 21. Sobre los lados superior e inferior del aparato de oxidación catalítica 6 están dispuestos calentadores eléctricos 27 para controlar la temperatura del gas residual. Además, dentro del enfriador 24 se suministra un agua de refrigeración mediante una conducción 29 que tiene una válvula de ajuste del caudal de flujo 28 montada en él.

15 Dentro del horno de combustión 21 se suministraron continuamente una corriente de aire A y el carbón finamente pulverizado B para la combustión del carbón B, con el fin de generar un gas residual de combustión. Igualmente, se agregó un vapor de mercurio C al gas residual de combustión aguas arriba del pre-calentador de aire 22 porque la concentración de mercurio en el gas residual de combustión era baja, es decir, varios  $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{N}$ , con el fin de incrementar la concentración de mercurio en el orificio de entrada del pre-calentador 22 hasta aproximadamente 10  $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{N}$ . El gas residual de combustión se suministró en forma de un gas con una temperatura de aproximadamente 120°C a la torre de oxidación catalítica 6 a través el pre-calentador de aire 22, el colector de polvo eléctrico 23, y el enfriador 24 suministrado con un agua de enfriamiento E. Incidentalmente, el calentador eléctrico 27 se controló a 120°C con el fin de prevenir que bajara la temperatura del gas residual, por ejemplo, por la disipación del calor. El gas residual que pasa a través del lecho catalizador se suministró a la torre de absorción de desulfuración 7 a través de la cual circuló una lechada de una solución de absorción conteniendo en ella una cal agregada D con el fin de eliminar el SO<sub>2</sub> y HgCl<sub>2</sub> contenido en el gas residual. Además, el gas residual limpiado en la torre de absorción de desulfuración 7 se descargó al exterior de la chimenea 9 a través del intercambiador de calor 26.

25 Durante la operación descrita anteriormente, se midió la concentración de mercurio en el orificio de entrada "a" y el orificio de salida "b" del aparato de oxidación catalítica 6. Igualmente, se midió la concentración de cloruro de mercurio en el orificio de salida "b" del aparato de oxidación catalítica 6 con el fin de obtener el coeficiente de oxidación de mercurio logrado por el catalizador. Además, se midió la concentración de mercurio en el orificio de salida "b" de la torre de absorción de desulfuración 7 con el fin de obtener el coeficiente de mercurio eliminado en la torre de absorción de desulfuración 7.

30 Se encontró que los coeficientes de oxidación de mercurio logrados en los catalizadores de nido de abeja 1, 2 y 3 eran del 92%, 95% y 94%, respectivamente, lo que confirma un alto rendimiento de oxidación de mercurio de cada uno de estos catalizadores de nido de abeja. Igualmente, se encontró que los coeficientes de eliminación de mercurio en la botella de absorción eran altos, es decir, del 94%, 96% y 95% en los casos que usan los catalizadores de nido de abeja 1, 2 y 3, respectivamente. En conclusión, se ha dejado claro que la presente invención proporciona también un sistema de eliminación de mercurio eficaz en el tratamiento de un gas residual de combustión.

#### **(Ejemplo 4)**

40 Se valoró la estabilidad del rendimiento de oxidación de mercurio usando el aparato de eliminación de mercurio mostrado en la Figura 4 y el catalizador de nido de abeja 1. El aparato para la eliminación de mercurio se operó bajo condiciones iguales a las del Ejemplo 3. Específicamente, se detectó la temperatura del gas residual X en el orificio de entrada "a" del aparato de oxidación catalítica 6, y se suministró una señal de ajuste del caudal de flujo Z a la

5 válvula de ajuste del caudal de flujo 28 del agua de enfriamiento E en base a la diferencia entre la temperatura del gas residual X indicada anteriormente y una temperatura de referencia suministrada al aparato de control de temperatura 10 con el fin de controlar la temperatura del gas en el orificio de entrada del aparato de oxidación catalítica 6 mediante el ajuste del caudal de flujo del agua de enfriamiento E. Como un resultado de ello, se confirmó que es posible controlar el coeficiente de oxidación de mercurio de manera que esté dentro del intervalo de  $92 \pm 1$  mediante el control de la temperatura del gas a  $120 \pm 5^\circ\text{C}$ .

10 Igualmente, se controló la temperatura del gas en el orificio de entrada "a" del aparato de oxidación catalítica 6 de manera similar, mediante la detección de la concentración de mercurio metal Y en el orificio de salida "b" del aparato de oxidación catalítica 6. Como un resultado de ello, se confirmó que es posible controlar el coeficiente de oxidación de mercurio de manera que esté dentro del intervalo de  $92 \pm 1$  mediante el control de la temperatura del gas a  $120 \pm 5^\circ\text{C}$ .

Tal como se ha descrito anteriormente, se ha dejado claro que puede mantenerse un rendimiento de oxidación de mercurio estable mediante el control de la temperatura del catalizador.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de eliminación de mercurio a partir de un gas residual de combustión que contiene  $\text{SO}_x$  y mercurio mediante el uso de un aparato para la eliminación de mercurio que incluye un aparato de oxidación catalítica en el cual se oxida el mercurio a cloruro de mercurio en la presencia de un catalizador sólido, un aparato de desulfuración en húmedo para la eliminación de mercurio mediante el uso de una solución de absorción alcalina, y un aparato de control de temperatura para controlar la temperatura de reacción en la oxidación del mercurio metal a cloruro de mercurio, caracterizado porque comprende la oxidación del mercurio metal a cloruro de mercurio bajo la temperatura de reacción no superior a  $300^\circ\text{C}$  en la presencia de un catalizador sólido, y la eliminación de mercurio mediante el uso de una solución de absorción alcalina,
- 5
- 10 caracterizado porque el usado es
- un catalizador sólido preparado para permitir que al menos un tipo de especies activas seleccionadas entre el grupo constituido por Pt, Ru, Rh, Rd, Ir, V, W, Mo, Ni, Co, Fe, Cr, Cu y Mn esté soportado por un soporte constituido por al menos un tipo de un material seleccionado entre el grupo constituido por  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , y  $\text{WO}_3$  y/o zeolita o un catalizador sólido preparado para permitir que al menos un tipo de un metal del grupo VIII seleccionado entre el grupo constituido por níquel, rutenio, rodio, paladio y platino, y un sulfato o un precursor del sulfato esté soportado por un soporte constituido por un hidróxido o un óxido de al menos un tipo de un metal del grupo IV seleccionado entre el grupo constituido por silicio, titanio y circonio y/o el hidróxido u óxido de aluminio, seguido de la estabilización del sistema catalítico resultante mediante secado en estufa.
- 15
2. Un procedimiento de eliminación de mercurio a partir de un gas residual de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura para la reacción entre el gas residual de combustión y el catalizador sólido está controlada de manera que esté comprendida dentro de un intervalo de entre  $60^\circ\text{C}$  y  $200^\circ\text{C}$ .
- 20
3. Un procedimiento de eliminación de mercurio a partir de un gas residual de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura del gas residual de combustión en el orificio de entrada del aparato de oxidación catalítica y/o la concentración de mercurio metal o la concentración de cloruro de mercurio en el gas residual de combustión en el orificio de salida del aparato de oxidación catalítica se miden de manera tal que permiten al aparato de control de temperatura controlar la temperatura del gas residual de combustión en el orificio de entrada del aparato de oxidación catalítica en base a los valores medidos.
- 25
4. Un procedimiento de eliminación de mercurio a partir de un gas residual de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque la temperatura del gas residual de combustión en el orificio de entrada del aparato de oxidación catalítica y/o la concentración de mercurio metal o la concentración de cloruro de mercurio en el gas residual de combustión en el orificio de salida del aparato de oxidación catalítica se miden de manera tal que permiten al aparato de control de temperatura controlar la temperatura del gas residual de combustión en el orificio de entrada del aparato de oxidación catalítica en base a los valores medidos.
- 30
5. Un procedimiento de eliminación de mercurio a partir de un gas residual de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque los medios de control de temperatura incluyen al menos uno de unos medios de calentamiento que usan un calentador o vapor y unos medios de enfriamiento que usan un enfriador con el fin de controlar la temperatura del gas residual de combustión en el orificio de entrada del aparato de oxidación catalítica.
- 35
6. Un procedimiento de eliminación de mercurio a partir de un gas residual de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque los medios de control de temperatura incluyen al menos uno de unos medios de calentamiento que usan un calentador o vapor y unos medios de enfriamiento que usan un enfriador con el fin de controlar la temperatura del gas residual de combustión en el orificio de entrada del aparato de oxidación catalítica.
- 40
7. Un procedimiento de eliminación de mercurio a partir de un gas residual de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado porque los medios de control de temperatura incluyen al menos uno de unos medios de calentamiento que usan un calentador o vapor y unos medios de enfriamiento que usan un enfriador con el fin de controlar la temperatura del gas residual de combustión en el orificio de entrada del aparato de oxidación catalítica.
- 45
8. Un procedimiento de eliminación de mercurio a partir de un gas residual de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado porque los medios de control de temperatura incluyen al menos uno de unos medios de calentamiento que usan un calentador o vapor y unos medios de enfriamiento que usan un enfriador con el fin de controlar la temperatura del gas residual de combustión en el orificio de entrada del aparato de oxidación catalítica.
- 50
9. Un procedimiento de eliminación de mercurio a partir de un gas residual de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura del gas residual de combustión en el orificio de entrada del aparato de oxidación catalítica está controlada mediante el uso de unos medios de intercambio de calor que usan un calentador de gas.
- 55
10. Un procedimiento de eliminación de mercurio a partir de un gas residual de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque la temperatura del gas residual de combustión en el orificio de entrada del aparato de oxidación catalítica está controlada mediante el uso de unos medios de intercambio de calor que usan un calentador de gas.

11. Un procedimiento de eliminación de mercurio a partir de un gas residual de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado porque la temperatura del gas residual de combustión en el orificio de entrada del aparato de oxidación catalítica está controlada mediante el uso de unos medios de intercambio de calor que usan un calentador de gas.
- 5 12. Un procedimiento de eliminación de mercurio a partir de un gas residual de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado porque la temperatura del gas residual de combustión en el orificio de entrada del aparato de oxidación catalítica está controlada mediante el uso de unos medios de intercambio de calor que usan un calentador de gas.
- 10 13. Un aparato para la eliminación de mercurio a partir de un gas residual, caracterizado porque comprende un aparato de oxidación catalítica en el cual el mercurio metal en un gas residual de combustión que contiene  $\text{SO}_x$  y mercurio se oxida a cloruro de mercurio bajo la temperatura de reacción no superior a  $300^\circ\text{C}$  en la presencia de un catalizador sólido, un aparato de desulfuración en húmedo para la eliminación de mercurio mediante el uso de una solución de absorción alcalina, un aparato de control de temperatura para controlar la temperatura de reacción en la oxidación del mercurio metal a cloruro de mercurio, y un catalizador sólido, caracterizado porque el usado es un catalizador sólido preparado para permitir que al menos un tipo de especies activas seleccionadas entre el grupo constituido por Pt, Ru, Rh, Rd, Ir, V, W, Mo, Ni, Co, Fe, Cr, Cu y Mn esté soportado por un soporte constituido por al menos un tipo de un material seleccionado entre el grupo constituido por  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , y  $\text{WO}_3$  y/o zeolita o un catalizador sólido preparado para permitir que al menos un tipo de un metal del grupo VIII seleccionado entre el grupo constituido por níquel, rutenio, rodio, paladio y platino, y un sulfato o un precursor del sulfato esté soportado por un soporte constituido por un hidróxido o un óxido de al menos un tipo de un metal del grupo IV seleccionado entre el grupo constituido por silicio, titanio y circonio y/o el hidróxido u óxido de aluminio, seguido de la estabilización del sistema catalítico resultante mediante secado en estufa.
- 15 20 14. Un aparato para la eliminación de mercurio a partir de un gas residual de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizado porque al menos uno de los medios de calentamiento que usan un calentador o vapor y unos medios de enfriamiento que usan un enfriador están dispuestos aguas arriba del aparato de oxidación catalítica.
- 25 15. Un aparato para la eliminación de mercurio a partir de un gas residual de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizado porque un medio de intercambio de calor que usa un calentador de gas está dispuesto aguas arriba del aparato de oxidación catalítica.

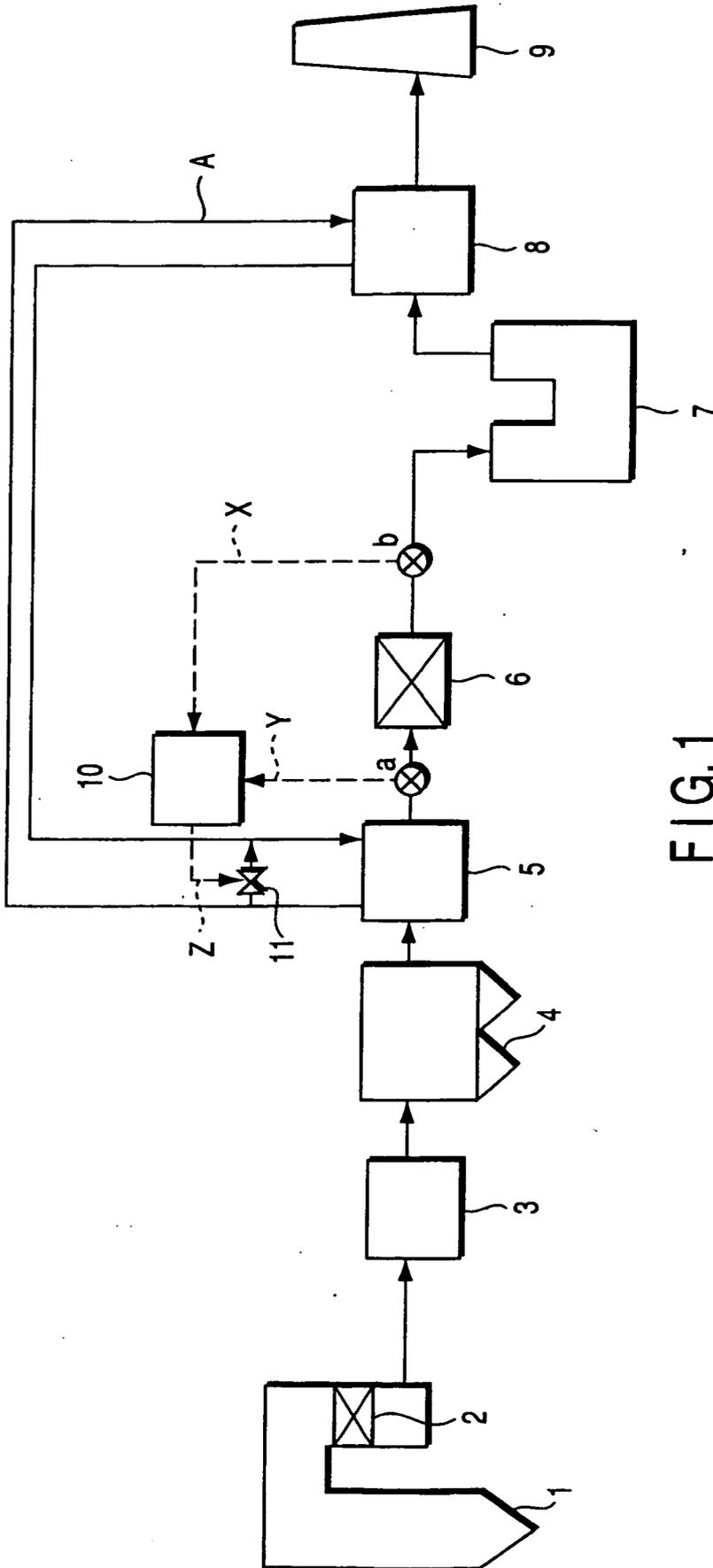


FIG.1

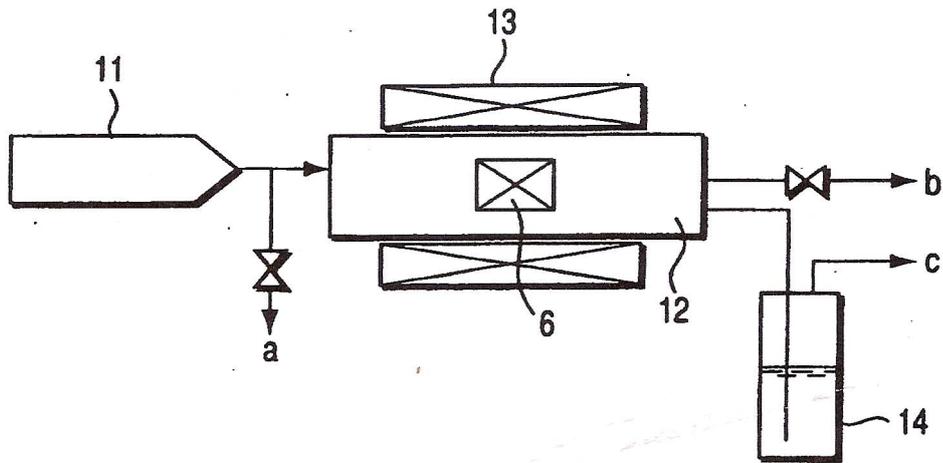


FIG. 2

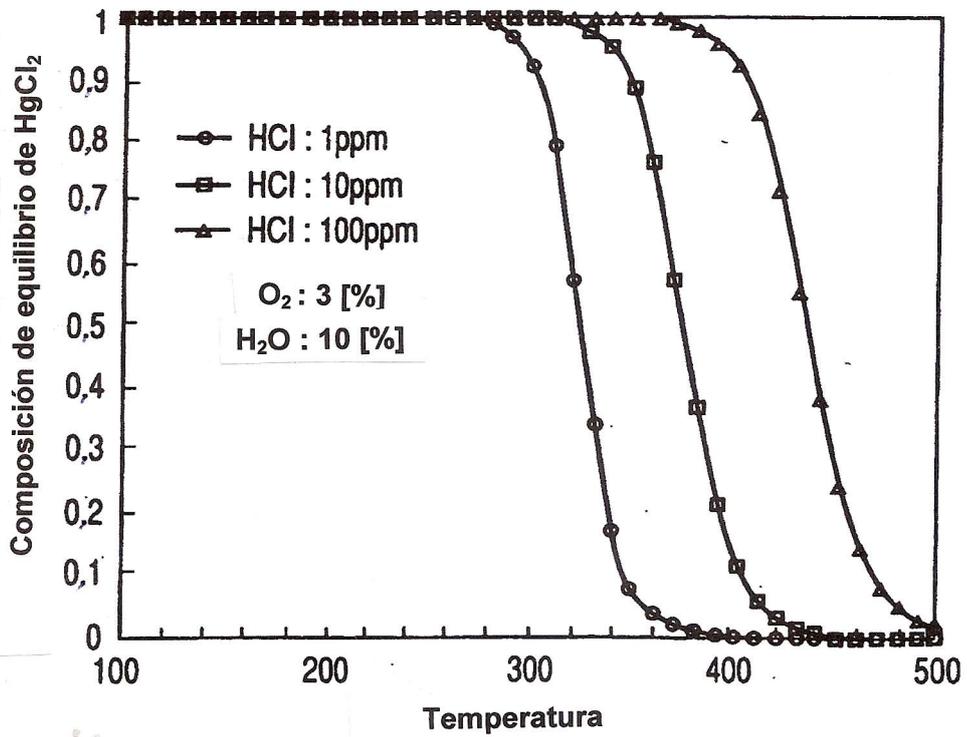


FIG. 3

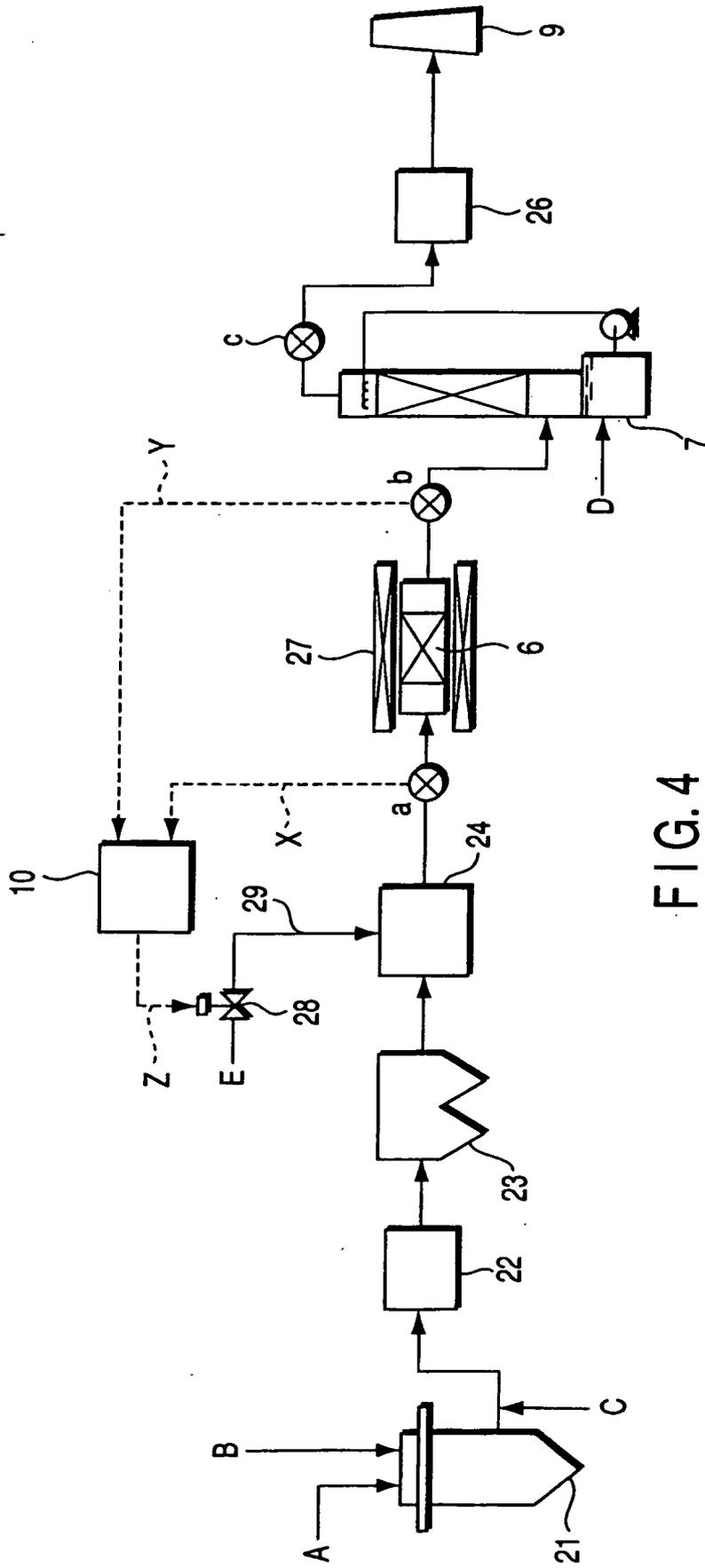


FIG.4