

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 368 512**

51 Int. Cl.:  
**B01D 53/86** (2006.01)  
**F23J 15/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06012824 .6**  
96 Fecha de presentación: **22.06.2006**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1870155**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.12.2007**

54 Título: **REGENERACIÓN DE CATALIZADORES SCR DE BAJA TEMPERATURA.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**17.11.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**17.11.2011**

73 Titular/es:  
**HITACHI ZOSEN INOVA AG  
HARDTURMSTRASSE 127  
CH-8005 ZÜRICH, CH**

72 Inventor/es:  
**Frey, Ruedi y  
Person, Sandrine**

74 Agente: **de Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 368 512 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

Regeneración de catalizadores SCR de baja temperatura

La presente invención se refiere a un procedimiento para la purificación de gases de combustión en plantas de incineración de residuos durante la regeneración de un catalizador que sirve para la reducción de óxidos de nitrógeno.

5 En diferentes sectores industriales, por ejemplo en las plantas de incineración de residuos, se producen gases de combustión calientes que contienen sustancias sólidas y en forma de gas, como por ejemplo polvo, cenizas volátiles, metales pesados, dioxina, furano, así como SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub>, CO y CH<sub>x</sub>.

10 En el tratamiento térmico de desechos, los gases de combustión son enfriados para la recuperación de la energía térmica en una caldera de vapor a una temperatura de aproximadamente 220<sup>0</sup> C-240<sup>0</sup> C. Antes de la salida al ambiente los gases de combustión son liberados de sustancias contaminantes teniendo en cuenta los valores límites fijados por las leyes.

15 Históricamente se ha llevado a cabo la purificación de gases de escape realizando en una primera etapa una eliminación del polvo por medio de separación eléctrica del polvo o por filtro de tejido en forma de tubos o bolsas. En una segunda etapa se realizaba la separación de los gases nocivos ácidos por un procedimiento de purificación húmedo o seco. En una última etapa tenía lugar finalmente la desnitrificación. Para poder reducir el consumo de agente de reducción han sido empleados a menudo catalizadores (procedimiento SCR, reducción catalítica selectiva). La reacción tiene lugar en un catalizador con forma de panel o placa que es conectado dentro de la purificación de gases de una planta de incineración de residuos a menudo como sigue: a) por medio de un catalizador de alta temperatura tras un lavado de gases de escape con calentamiento; b) por medio de un catalizador de alta temperatura detrás de la caldera (High dust) o c) con un catalizador de baja temperatura como última etapa de la purificación del gas de escape.

20 Los catalizadores de bajas temperaturas, que en general trabajan en un rango de temperatura por debajo de aproximadamente 220 hasta 230<sup>0</sup>, presentan la ventaja de que habitualmente no es necesario un calentamiento del gas de combustión. No obstante, puesto que trabajan en un rango de temperatura bajo, a diferencia de los catalizadores de alta temperatura, son muy sensibles frente a compuestos salinos. Se realiza, por tanto, previamente una eliminación del polvo (conexión low-dust) y una eliminación de gases nocivos ácidos para evitar el bloqueo, así como el envenenamiento de centros de catalizador activos. Puesto que esta etapa de purificación se consigue sólo de forma incompleta, los catalizadores de bajas temperaturas deben ser regenerados regularmente.

25 En el documento DE 36 34 360 se describen filtros de catalizadores. Éstos fueron desarrollados para reunir 4 etapas de purificación de gases de escape en una única etapa, ampliando la filtración catalítica por adición de adsorbentes para la reducción de dioxina y de cal hidratada para la absorción seca de gases nocivos ácidos. En el medio de filtro se pueden producir reacciones que además son aceleradas por zonas activas en el material de filtro. Conducen a la condensación de sales de amonio, sales de metales pesados de bajo punto de fusión y, por tanto, a una obstrucción de poros, lo que puede conllevar un fallo del filtrado por aumento de la pérdida de presión. En el documento EP 1 072 302 se describe cómo pueden ser regenerados tales filtros de catalizador. Así los filtros de catalizador son regenerados por tratamiento térmico y mecánico simultáneo. Para ello con ayuda de un quemador de regeneración es elevada la temperatura por encima de 280<sup>0</sup> C, preferiblemente 320<sup>0</sup> C y mantenida durante algunas horas. La inyección de amoniaco se detiene. Estos filtros de catalizador no tienen que ser desmontados para el proceso de regeneración, pero sin embargo durante el tiempo de la regeneración debe detenerse la carga de residuos y mantener caliente la cámara de combustión con quemadores de apoyo. Habitualmente debe contarse con una interrupción del funcionamiento de aproximadamente 3 a 8 horas hasta que se termina el proceso de regeneración.

30 En el documento EP 1 576 999 se describe un procedimiento para la purificación de gases de combustión en el que el gas de combustión es filtrado, mezclado con amoniaco y a continuación llevado en contacto con un catalizador para la desnitrificación. El catalizador es regenerado periódicamente a temperaturas de 280 a 450<sup>0</sup> C, siendo aislada la unidad de catalizador a ser regenerada. Los gases de escape purificados son descargados en la chimenea. Por tanto, sustancias nocivas liberadas en una regeneración térmica pueden llegar a la atmósfera.

35 El objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento sencillo y un dispositivo para la regeneración de gases de combustión durante la regeneración de catalizadores, debiendo tener lugar la regeneración durante la incineración continua de residuos.

40 El objeto se lleva a cabo por un procedimiento según la reivindicación 1 y un dispositivo según la reivindicación 9. Otras formas de realización preferidas son objeto de las reivindicaciones dependientes 2 a 8.

45 Con el procedimiento según la invención se consigue regenerar el catalizador de forma muy fácil y económica, sin que el funcionamiento deba ser interrumpido. El procedimiento según la invención descrito en detalle a continuación posibilita emisiones mínimas, no se emite ni mucha cantidad de amoniaco ni mucha cantidad de óxido de nitrógeno. Además es muy fácil de programar y se desarrolla de forma totalmente automática.

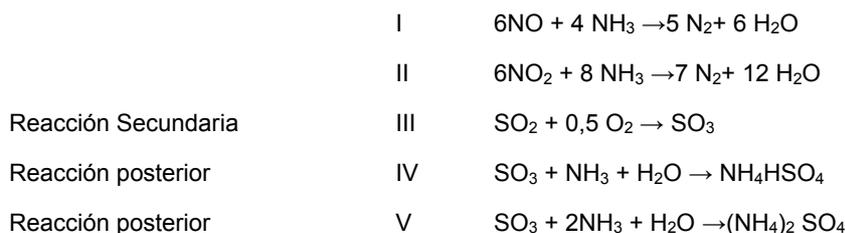
En la primera etapa de regeneración se realiza la separación de los gases nocivos ácidos. Esto puede realizarse forma húmeda, casi seca o seca. En el caso del procedimiento húmedo la regeneración se realiza en dos etapas. En primer lugar el flujo del gas de combustión pasa por los lavadores ácidos (pH < 1), en los que son absorbidos cloruro de hidrógeno y fluoruro de hidrógeno, así como los metales pesados volátiles. En la etapa de lavado alcalino posterior son unidos los gases nocivos, tales como SO<sub>2</sub> en una solución de lavado que es neutralizada por ejemplo por NaOH. Se emplean columnas de cuerpos llenadores, lavadores de tipo Venturi, lavadores de flujo radial o columnas de base.

Alternativamente la separación de los gases nocivos ácidos puede realizarse por un procedimiento casi seco. En él es pulverizada una solución acuosa o suspensión de Ca(OH)<sub>2</sub> y Ca(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sobre el gas de combustión caliente a 200 hasta 400<sup>0</sup> C, evaporándose el agua por completo y formándose una mezcla de sal neutra que contiene metales pesados sólidos. No obstante, sería posible también pulverizar Ca(OH)<sub>2</sub> que fue comprimido con agua en el gas de combustión caliente a 200 a 400<sup>0</sup> C (el llamado procedimiento Turbosorp).

Alternativamente la separación de gases nocivos ácidos puede realizarse por un procedimiento seco. En él, el gas de combustión es puesto en contacto con un aditivo seco seleccionado del grupo formado por hidróxido de calcio, coque activo, carbonato e hidrógenocarbonato alcalino o alcalinotérreo o mezclas de ellos. Especialmente preferido es como aditivo seco bicarbonato de sodio.

En el caso del procedimiento casi seco o seco para la eliminación de gases nocivos ácidos a continuación es filtrado en filtros de tejido. Tras el procedimiento húmedo no es necesaria una filtración, aunque es posible.

A continuación es alimentado amoniaco al gas de combustión que aún contiene pequeñas cantidades de gases nocivos ácidos. Con ayuda de un catalizador de baja temperatura es realizada la desnitrificación. El catalizador cataliza sobre todo las siguientes reacciones:



Por la formación de las sales de amonio como consecuencia de las reacciones secundarias y posteriores III y IV/V, es decir por reacción de los gases nocivos ácidos con amoniaco, disminuye la actividad del catalizador con el tiempo, lo que conduce a que deba ser regenerado. Para ello el catalizador es calentado lentamente en pequeñas etapas, liberándose amoniaco.

La tasa de calentamiento es regulada por la concentración de una magnitud directriz seleccionada del grupo de óxidos de nitrógeno y amoniaco, que contiene el gas de combustión regenerado (es decir, tras la eliminación de los gases nocivos ácidos y tras la desnitrificación), siendo preferido el óxido de nitrógeno como magnitud directriz.

Por el lento calentamiento es liberado el amoniaco de forma igualmente lenta y en cantidades pequeñas como cuando tiene lugar un calentamiento rápido. Con ello el amoniaco puede ser utilizado de nuevo para la reducción del óxido de nitrógeno. Es decir, a diferencia de los procedimientos convencionales, en los que la regeneración de los catalizadores conduce típicamente a altas emisiones de amoniaco, ya que por el rápido calentamiento el amoniaco liberado se desprende durante un corto periodo de tiempo en alta concentración, éste puede ser empleado por el procedimiento según la invención incluso de nuevo como agente de reducción. Esto conduce a que durante la regeneración del catalizador deban ser añadidas cantidades de amoniaco menores que durante el funcionamiento normal. Sin embargo, en el caso normal se realiza siempre una alimentación adicional de amoniaco. En caso de que las cantidades de amoniaco que se producen en la regeneración del catalizador, no sean ya suficientes se eleva la concentración de óxido de nitrógeno en el gas de combustión purificado, la cual es medida. Si la concentración de esta magnitud directriz crece por encima de un valor determinado, esto conduce a que de nuevo sea añadido más amoniaco en el flujo de gas de combustión aún no purificado. Es decir, por la concentración de esta magnitud directriz en el gas de combustión purificado se regula además de la tasa de calentamiento también la cantidad del amoniaco añadido.

Por el desacoplamiento de las etapas de la eliminación de sustancias nocivas ácidas y la desnitrificación se forman menos sales de amonio que afectan negativamente a la actividad del catalizador. Aunque fue desarrollado un procedimiento económico para la regeneración del catalizador, es sin embargo también necesario asegurar que ninguna sustancia tóxica ácida entra en contacto con el amoniaco. Es suficiente que una gran parte de las sustancias tóxicas ácidas sean eliminadas en la primera etapa del procedimiento.

Como se mencionó, la regeneración del catalizador tiene lugar durante un periodo de tiempo más largo, puesto que el catalizador es calentado lentamente. El catalizador es calentado lentamente paso a paso por encima de 280<sup>0</sup> C, preferentemente desde 300 hasta 350<sup>0</sup> C, especialmente preferido a 320<sup>0</sup> C. Tras alcanzar esta temperatura se mantiene la temperatura. Típicamente el catalizador es calentado durante un periodo de tiempo de 3 a 8 horas, preferentemente de 5 a 6 horas. El catalizador es calentado preferiblemente de 0,5 a 1<sup>0</sup> C por minuto. Como se mencionó antes, la tasa de calentamiento óptima es regulada sin embargo por la concentración de una magnitud directriz como óxidos de nitrógeno o amoniaco en el gas de combustión purificado.

El calentamiento del catalizador puede realizarse por un radiador térmico o un elemento de caldeo calentable por vapor o corriente eléctrica directamente o indirectamente por un gas portador caliente formado eventualmente por vapor o aire. Preferiblemente el gas portador es formado por el exceso de aire de un quemador. De forma especialmente preferida el quemador es accionado directamente en la corriente de gas de combustión.

El tiempo de ciclo entre dos ciclos de regeneración es adaptado de forma ideal de modo que además de las emisiones mínimas resulte también un consumo de energía mínimo. El ciclo se elige de manera que incluso en el caso de oscilaciones provocadas habitualmente por el proceso no se produzca ningún efecto adverso sobre la actividad del catalizador, es decir, la regeneración tenga lugar de forma preventiva. Alternativamente pueden ser adaptados también los periodos al total de las emisiones de SO<sub>2</sub> en el gas de combustión purificado, que corresponde al grado de ensuciamiento, siendo elegido también un margen de seguridad (es decir, un intervalo más corto como teóricamente necesario). Incluso con un empleo relativamente alto del aditivo seco y una separación de aproximadamente 5 mg/m<sup>3</sup> de NSO<sub>2</sub> (N = 0<sup>0</sup> C/1013 mbar) no se puede evitar una pérdida de actividad tras 2000 – 3000 horas de funcionamiento, de manera que la regeneración es necesaria a lo más tardar tras 2000 horas de funcionamiento.

El procedimiento según la invención es realizado preferentemente en un dispositivo que es conocido para el experto. Tal procedimiento está descrito por ejemplo en el documento EP 1 072 302. A diferencia de los dispositivos conocidos éstos están equipados con un sistema de control que determina los valores de emisión del gas de combustión purificado, regulando estos valores de emisión la tasa de calentamiento del catalizador y la cantidad del amoniaco alimentado. A continuación en la Fig. 2 se resumen las partes esenciales del dispositivo.

Fig. 1, muestra esquemáticamente el procedimiento según la invención, y

Fig. 2, muestra esquemáticamente el dispositivo según la invención.

En la Fig. 1 se muestra esquemáticamente el procedimiento según la invención. Los gases de combustión 7 procedentes de un proceso de combustión, como por ejemplo un proceso de incineración de residuos, son liberados por adición de aditivos secos como por ejemplo bicarbonato sódico y coque activo, empleándose este último para la eliminación de impurezas de mercurio y dioxina, y posterior filtración 2 en filtros de tejido de gases nocivos ácidos como por ejemplo HCl, HF, SO<sub>2</sub>, así como metales pesados, polvos y sustancias nocivas orgánicas, como por ejemplo dioxinas/furanos.

La medición de emisión 5 de HCl y SO<sub>2</sub> se emplea para regular la dosificación del aditivo seco para la neutralización (por ejemplo bicarbonato sódico) con el fin de mantener el valor límite de emisiones; el aditivo para la adsorción de mercurio y oligoelementos orgánicos (por ejemplo coque activo) es dosificado habitualmente de forma proporcional al flujo volumétrico de gas de combustión.

El amoniaco 14 necesario para la reacción de desnitrificación catalítica es inyectado en el canal de gas de combustión dependiendo del valor de emisión de NO<sub>x</sub> determinado en la medición de emisión 5 antes del catalizador 4.

Para tener una temperatura óptima para la reacción de desnitrificación catalítica se elige habitualmente a la entrada de la purificación de gas de escape 7 una temperatura de aproximadamente 190<sup>0</sup> C. Con las pérdidas de calor puede asegurarse así una temperatura de funcionamiento del catalizador de aproximadamente 180<sup>0</sup> C. Esta temperatura es también adecuada si se realiza una absorción seca.

La inyección de amoniaco 14 es regulada por el valor de gas puro NO<sub>x</sub> vía el sistema de control 6. La combustión sigue realizándose de forma normal con residuos, pudiendo ser reducida la carga según el diseño del quemador de regeneración 3 y de la ventilación. La temperatura del catalizador 4 se eleva, iniciándose el quemador de regeneración 3 y regulándose la alimentación de gas 14 de manera que la temperatura a la salida del catalizador 10 crece con una regla fija de 0,5<sup>0</sup>C/min.

Tan pronto como por medio de la medición de emisión se detecta una señal 12 de que se ha sobrepasado el valor umbral de las emisiones de NH<sub>3</sub> y otras sustancias nocivas, se reduce la tasa de calentamiento.

Valor de emisión en mg/m <sup>3</sup> de N respecto a 11% de O <sub>2</sub> en gas seco	Tasa de calentamiento (°C/min)
NH <sub>3</sub> ≥ 5	0,25

## ES 2 368 512 T3

NH <sub>3</sub> ≥ 10	0
SO <sub>2</sub> ≥ 50	0
HCl ≥ 10	0

Tan pronto como es reducido o detenido el aumento de temperatura, es retardada también la descomposición de las sales y con ello las emisiones decrecen de nuevo por debajo del valor umbral. El calentamiento puede entonces proseguir.

- 5 Durante el aumento de la temperatura en el catalizador el sulfato de amonio existente se descompone en amoniaco y ácido sulfúrico; el amoniaco reacciona con el NO<sub>x</sub> de los gases de combustión; con ello se vuelve a regular automáticamente la cantidad de amoniaco 14 nuevo inyectado. Si el proceso de regeneración está terminado, el proceso necesita de nuevo la misma cantidad de amoniaco que antes del inicio de la regeneración. El punto final se indica así; para la seguridad se vuelve a calentar aún durante un tiempo más, por ejemplo 2 horas.
- 10 En la Fig. 2 se muestra una forma de realización preferida de un dispositivo para el procedimiento según la invención.

El procedimiento es realizado preferentemente en una carcasa 50 que presenta un dispositivo de inyección 55 para un aditivo seco, un filtro 60, que está dispuesto detrás del dispositivo de inyección 55 para el aditivo seco, un dispositivo de inyección 65 para un agente de reducción y un catalizador 70. La carcasa 50 puede contener además un dispositivo de calentamiento 75, como por ejemplo un quemador, aunque también puede ser concebido que el dispositivo de calentamiento se encuentre por fuera de la carcasa. El gas de combustión es alimentado a la carcasa 50 a través de un orificio de entrada 80, habiendo sido enfriado previamente en una caldera de enfriamiento 85. En la carcasa 50 entra en contacto con el aditivo seco y a continuación es purificado de los gases nocivos ácidos a través del filtro que preferentemente es un filtro de tejido. A continuación al gas de combustión purificado de los gases nocivos ácidos es adicionado el agente de reducción por medio del dispositivo de inyección 65 para el agente de reducción que es preferentemente amoniaco y es llevado en contacto con el catalizador. El gas de combustión purificado es derivado a continuación a través de un orificio de salida 90 a la tubería de gas puro 95, entrando en contacto con un dispositivo de medición 100 cuyos valores de emisión determinados, en particular el contenido de óxido de nitrógeno y/o de amoniaco sirven como magnitudes directrices para la tasa de calentamiento y para la cantidad del amoniaco alimentado.

15

20

25

**REIVINDICACIONES**

- 1.- Procedimiento para la purificación de gases de combustión en plantas de incineración de residuos durante la regeneración de un catalizador que sirve para la reducción de óxidos de nitrógeno, en el que en el funcionamiento continuo de la planta de residuos
- 5           a) los gases nocivos ácidos son eliminados del gas de combustión en forma húmeda, semiseca o seca
- b) es añadido amoniaco al gas de combustión purificado en la etapa a) para la reducción de los óxidos de nitrógeno,
- 10           c) el gas de combustión de la etapa b) al que se ha añadido amoniaco es conducido a un catalizador, siendo calentado el catalizador para la regeneración con una tasa de calentamiento controlada que conlleva la liberación de amoniaco, siendo controladas la cantidad de amoniaco añadida en la etapa b) y la tasa de calentamiento en la etapa c) por la concentración de una magnitud directriz seleccionada del grupo de amoniaco y óxido de nitrógeno que contiene el gas de combustión purificado tras la etapa c).
- 15           2.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el catalizador es calentado por encima de 280<sup>0</sup> C, preferiblemente entre 300-350<sup>0</sup> C, y en particular preferiblemente a 320<sup>0</sup> C.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el catalizador es calentado durante un periodo de tiempo de 3 a 8 horas, preferentemente de 5 a 6 horas.
- 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el catalizador es calentado de 0,5 a 1<sup>0</sup> C por minuto.
- 20           5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el catalizador es calentado por un radiador térmico o un elemento de calentamiento que puede ser calentado por vapor o corriente eléctrica directamente o indirectamente a través un gas portador caliente consistente eventualmente en vapor o aire.
- 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el gas portador es formado por el exceso de aire de un quemador.
- 25           7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que en la etapa a) los gases nocivos ácidos son eliminados por adición de un aditivo seco seleccionado del grupo formado por hidróxido de calcio, un carbonato y un hidrogenocarbonato alcalino o alcalinotérreo con filtración posterior.
- 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que en la etapa a) los gases nocivos ácidos son eliminados por lavado húmedo.
- 30           9.- Dispositivo para la realización de un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, con un dispositivo de inyección para un aditivo seco (55), un filtro (60), un dispositivo de inyección para un agente de reducción (65) y un catalizador (70) que están dispuestos en una carcasa (50), en la que a través de un orificio de entrada (80) puede ser alimentado el gas de combustión, el cual tras el contacto con el catalizador, que puede ser calentado por medio de un dispositivo de caldeo (75), puede ser alimentado a un tubería de gas puro (95), caracterizado porque la tubería de gas puro (95) presenta un dispositivo de medición (100) para una magnitud directriz elegida del grupo de amoniaco y óxido de nitrógeno, regulando la magnitud directriz la tasa de calentamiento del catalizador (70) y la cantidad del agente de reducción (65) que va a ser alimentado.
- 35

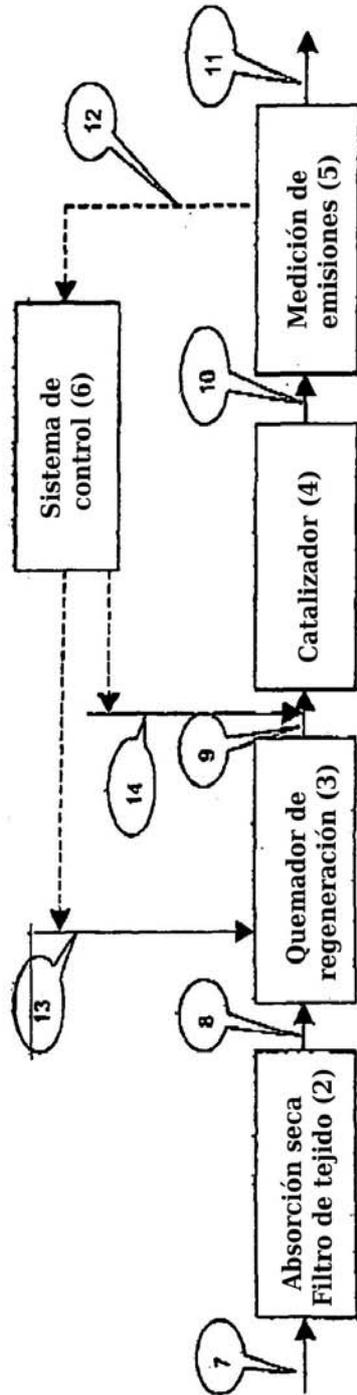


Figura 1

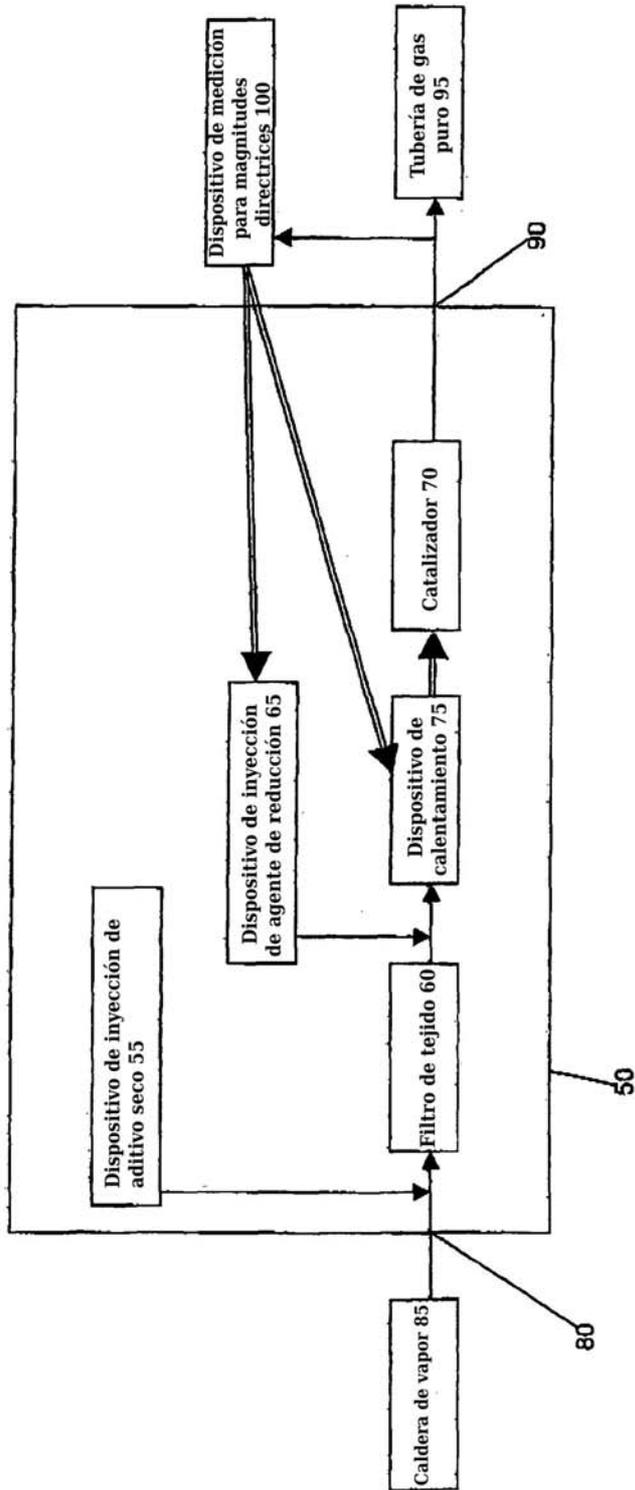


Figura 2