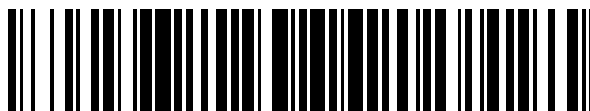


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 379 902**

51 Int. Cl.:
B01D 53/56 (2006.01)
B01D 53/86 (2006.01)
B01D 53/90 (2006.01)
B01D 53/94 (2006.01)
F01N 3/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08356097 .9**
96 Fecha de presentación: **30.06.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2011559**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.01.2009**

54 Título: **Procedimiento para la purificación de gases de combustión que contienen óxidos de nitrógeno**

30 Prioridad:
02.07.2007 FR 0704765

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
04.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
04.05.2012

73 Titular/es:
**LAB SA
25 RUE BOSSUET
69006 LYON, FR**

72 Inventor/es:
**Siret, Bernard y
Tabaries, Franck**

74 Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

ES 2 379 902 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la purificación de gases de combustión que contienen óxidos de nitrógeno.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la purificación de gases de combustión que contienen óxidos de nitrógeno.

5 Durante la combustión de materiales tales como, por ejemplo, carbón o aceite combustible para fines de la producción de energía o bien durante la incineración de desechos, los gases procedentes de la combustión contienen una proporción apreciable de óxidos de nitrógeno y no pueden ser evacuados a la atmósfera sin tratamiento.

10 Para efectuar esta operación de reducción de los óxidos de nitrógeno, denominada desnitrificación, son posibles tres planteamientos.

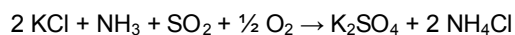
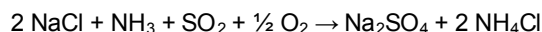
15 Primeramente, se puede actuar a nivel de la combustión propiamente dicha. Los quemadores denominados de "bajo Nox" se pueden utilizar en el caso de la combustión de carbón o de aceite combustible o bien se puede modificar el exceso de aire o su nivel de manera que, en las zonas muy calientes, se minimice la formación de óxidos de nitrógeno a partir del nitrógeno del aire. Se ha propuesto igualmente enriquecer la atmósfera de combustión en oxígeno o reciclar el CO₂ para obtener este efecto. En todos los casos, estas posibilidades son limitadas y, de cualquier forma, son insuficientes si se quiere reducir en más del 70% la cantidad de óxidos de nitrógeno a emitir.

20 Un segundo planteamiento consiste en inyectar un reactivo, habitualmente amoniaco o urea, en una zona particular de la combustión. El reactivo se descompone entonces y los reactivos generados van a reaccionar para impedir la formación de los óxidos de nitrógeno o destruir los que ya se han formado. De ahí, que entonces esta solución presenta limitaciones y es difícil sobrepasar los rendimientos de destrucción en más del 70%, salvo que se permita una fuga de amoniaco que sobrepase la decena de miligramos por metro cúbico normal, lo cual es más de lo requerido. Para el caso en que se desee una eliminación pulsada de los óxidos de nitrógeno, esta solución, denominada SNCR, no es por tanto la apropiada.

25 La tercera vía posible consiste en hacer reaccionar los óxidos de nitrógeno con un reactivo apropiado sobre un catalizador que se mantiene a una temperatura relativamente elevada. Esta solución, denominada SCR, utiliza en las grandes instalaciones amoniaco o soluciones amoniacales, o bien genera amoniaco por descomposición de urea en un reactor externo y distinto del reactor catalítico. Para aplicaciones particulares, se pueden utilizar otros reactivos, tales como propano. El catalizador contiene habitualmente óxidos de tungsteno W₂O₃ y de vanadio V₂O₅, aunque son convenientes otras formulaciones, en particular las que contienen cobre. Esta solución, adoptada en casi todos los casos en los que se requiere una desnitrificación pulsada, ofrece entre otras ventajas, el destruir igualmente las dioxinas y los furanos en el caso de la incineración de desechos.

30 No obstante, la cantidad de amoniaco, reactivo normalmente utilizado, se debe adaptar cuidadosamente a la composición de los gases y a su caudal. En efecto, si no se inyecta bastante reactivo se tendrá una purificación insuficiente, mientras que si se inyecta demasiado reactivo, se corre el riesgo de encontrarse con una fuga de amoniaco, es decir una situación en la cual el exceso de amoniaco no es destruido por el catalizador y en la cual este amoniaco se presenta en los gases purificados.

35 Además de este inconveniente, se sabe que a la entrada del catalizador, el amoniaco puede reaccionar con el dióxido de azufre igualmente presente en los gases de incineración o de combustión y formar sales de amonio. Estas sales de amonio, como el sulfato o el hidrógenosulfato de amonio, se pueden depositar sobre el catalizador y bloquearlo o desactivarlo. Por último, se advierten reacciones entre el amoniaco y otras sales tales como NaCl o KCl, que se encuentran frecuentemente en las incineraciones. Entonces, van a tener lugar reacciones de tipo:



40 Estas reacciones son perniciosas de dos maneras: primero porque el cloruro de amonio que se forma sobre el catalizador se puede sublimar con bastante facilidad y descomponerse para liberar NH₃ y HCl, que se vuelven a encontrar en la chimenea. Por otra parte, se producen reacciones de tipo sólido-sólido o bien cambios de fase cristalina que agravan los problemas de adherencia y de ensuciamiento del catalizador. Tales fenómenos, que conducen al taponamiento de los lechos de catalizador y a su desactivación, tienen lugar igualmente.

50 Por último, las soluciones amoniacales o el amoniaco presentan serios problemas de seguridad. Se ha propuesto muchas veces utilizar urea como reactivo en lugar del amoniaco. Por ejemplo, en el documento US 6,805,849 se utiliza urea pero con un catalizador de oxidación especial. El documento US 5,281,403 describe un método de conversión y de inyección y dispone un catalizador en el interior de la lanza de inyección. El documento US 7,090,810 utiliza un flujo derivado de los gases a tratar, para hacer la conversión. Todas estas invenciones aportan un punto de complejidad al sistema y apuntan a convertir también lo más completamente posible la urea en amoniaco, agua y gas carbónico antes del catalizador principal de la SCR.

55

Por último, el documento WO 98/22209 A describe un procedimiento de purificación de los gases de combustión que contienen óxidos de nitrógeno, en el cual:

- se hacen circular los gases calientes a purificar, a una temperatura comprendida entre 200 y 270°C,
- se introduce una solución de urea en estos gases calientes,
- 5 - se alimentan los gases, a los cuales se añadió esta solución de urea, con un catalizador de desnitrificación, y
- se regulan el tiempo de permanencia de los gases, entre el punto de inyección de urea y el punto de puesta en contacto de estos gases con el catalizador, y/o la temperatura de los gases entre estos dos puntos, con objeto de que el ácido isocianico procedente de la descomposición de la urea esté presente en estos gases puestos en contacto con el catalizador y reaccione allí con los óxidos de nitrógeno para reducirlos al estado de nitrógeno.

Habiéndose precisado esto, la invención tiene la finalidad de proponer un procedimiento que permite reducir sensiblemente la aparición de fugas de amoníaco, mencionada anteriormente, al tiempo que limita sustancialmente el ensuciamiento del catalizador debido a la presencia de sales, como se ha especificado anteriormente.

15 A este efecto, tiene por objeto un procedimiento de purificación de gases de combustión según la reivindicación 1 anexa.

Según una característica ventajosa, el tiempo de permanencia de los gases entre el punto de inyección de la urea y el punto de puesta en contacto de los gases con el catalizador está comprendido entre 0,5 y 3 segundos.

20 La invención se va a describir a continuación, en referencia a los dibujos anexionados, dados únicamente a título de ejemplo no limitativo, en los cuales:

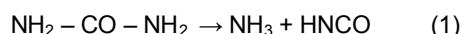
- la figura 1 es una vista esquemática, que muestra una instalación de purificación de gases que permite la realización del procedimiento conforme a la invención; y
- la figura 2 es una gráfica, que muestra las diferentes reacciones que intervienen durante la ejecución de este procedimiento.

25 La figura 1, que representa una disposición típica de SCR, ayuda a comprender mejor la invención. Los gases a tratar 1, todavía no purificados de sus óxidos de nitrógeno, se conducen a un conducto 100, a una temperatura comprendida entre 200 y 270°C y, preferentemente, entre 220 y 250°C. Una solución de urea 2 se introduce por las toberas de atomización 101, que son de una tecnología en sí conocida. La solución de urea, en una concentración comprendida entre 10 y 60%, se introduce de forma continua y se regula de modo a obtener la reducción deseada de la concentración de óxidos de nitrógeno.

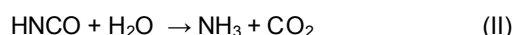
En contacto con los gases calientes, la solución 2 atomizada en estado de finas gotitas por las toberas 101, se evapora rápidamente. Las mezcladoras estáticas 102, de tecnología en sí conocida, homogeneizan el flujo gaseoso.

35 Según el procedimiento objeto de la invención, en la zona A, situada entre las toberas de inyección 101 y un lecho de catalizador 3 de tipo conocido, tiene lugar una descomposición parcial de la urea en ácido isocianico y amoníaco. Como se puede ver, se trata sin embargo de ajustar los parámetros de esta descomposición, con el fin de evitar la desaparición total del ácido isocianico.

A invención explota la descomposición térmica de la urea en ácido isocianico $\text{HN}=\text{C}=\text{O}$ y amoníaco NH_3 . Según Ind. Eng. Chem. Res. 2004, 43, 4856-4853, se produce una primera reacción



40 Esta reacción (I), que se hace térmicamente sin catalizador, es una reacción relativamente rápida. En una segunda etapa, puede tener lugar una descomposición del ácido isocianico formado, siempre térmicamente:



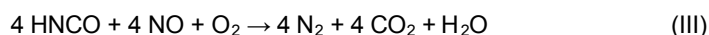
45 Esta segunda reacción es mucho más lenta que la primera, pero el ácido isocianico HNCO puede ser absorbido también por el catalizador 3 y reaccionar con éste. La figura 1 anexa muestra claramente las dos reacciones (I) y (II), en el caso de una descomposición puramente térmica de gases a 250°C que contienen 9% de agua.

50 En esta figura, en abscisas se encuentra el tiempo t y en ordenadas la concentración c de los diferentes componentes que intervienen en las reacciones (I) y (II) mencionadas anteriormente. Durante un tiempo muy corto, típicamente próximo a 0,1 segundos, se produce la primera reacción, lo que conduce a la descomposición casi inmediata de la urea. A este respecto, la curva C_u indica que la concentración de urea decrece muy rápidamente durante esta primera fase.

La segunda reacción (II), claramente más lenta, induce un aumento progresivo de la concentración de amoníaco, indicado por C_{NH_3} , así como una disminución correspondiente de la concentración de ácido isociánico, indicado por C_{HNCO} . La asíntota horizontal indica la concentración límite C_L de amoníaco, la cual se podría alcanzar teóricamente al término de la reacción (II), a saber al final de un tiempo muy largo.

5 Según la invención, se prevé que cuando los gases llegan aguas arriba del lecho del catalizador 3, la reacción (II) sea incompleta, a saber que el ácido isociánico no se haya transformado totalmente en amoníaco. Esto significa que, para un mol de urea inyectada por la tobera 101, quedan ventajosamente al menos 0,2 mol de ácido isociánico a nivel del lecho del catalizador 3, ácido que se puede utilizar para la reacción de destrucción de los óxidos de nitrógeno, la cual se va a describir a continuación

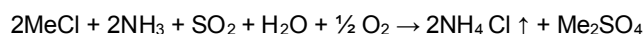
10 Este ácido isociánico, no completamente descompuesto, es absorbido por el catalizador 3, de un tipo en sí conocido y que contiene, por ejemplo, óxidos de tungsteno y de vanadio. De una manera inesperada, este ácido isociánico se fija sobre el catalizador y reacciona directamente sobre éste último con los óxidos de nitrógeno, para reducirlos al estado de nitrógeno, según la fórmula siguiente:



15 H_2O
Catalizador

20 Según la invención, este ácido isociánico reacciona a nivel del catalizador para suministrar localmente el reactivo necesario para la reducción de los óxidos de nitrógeno. Así, la cantidad de amoníaco libre, presente inmediatamente aguas arriba del lecho de catalizador 3, es claramente inferior a la que se encuentra en el caso de un procedimiento convencional. Esto presenta una doble ventaja, a saber primeramente reducir sensiblemente las fugas de amoníaco aguas abajo del lecho del catalizador, permitiendo así alcanzar niveles de NO_x mucho más bajos, sin fuga de amoníaco y, además, limitar el ensuciamiento del catalizador.

25 En efecto, es conocido que las sales de tipo sulfato o hidrógenosulfato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ó NH_4HSO_4 son susceptibles de depositarse en presencia de dióxido de azufre, normalmente presente. La reducción de la concentración de amoníaco aguas arriba del catalizador limita esta deposición. Además, pueden tener lugar reacciones de intercambio con las sales alcalinas que puedan estar presentes en forma de aerosoles en los gases a purificar, particularmente en el caso de la incineración de tipo:



30 en donde Me es un metal alcalino (K, Na), que ensucia el catalizador y degrada las emisiones a la chimenea puesto que el cloruro de amonio NH_4Cl es bastante volátil. Por tanto, dado que el contenido en amoníaco se reduce gracias a la invención, estos fenómenos de ensuciamiento se limitan igualmente.

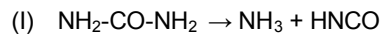
35 En conclusión, según la invención, se ajusta la temperatura de los gases y/o su tiempo de permanencia entre el punto 101 de inyección de la solución de urea 2 y el punto aguas arriba del lecho del catalizador 3, con el fin de que la reacción (II) de descomposición térmica del ácido isociánico sea incompleta. Típicamente, este tiempo de permanencia está comprendido, por ejemplo, entre 0,5 y 3 segundos.

Además, en la zona intermedia A la temperatura está comprendida entre 200 y 270°C, preferentemente entre 220 y 250°C, lo que permite un grado de descomposición óptimo de la urea. Como esto es bien conocido por el experto en la materia, si se procede a un aumento de la temperatura, hay que tratar de reducir por el contrario el tiempo de permanencia, y a la inversa.

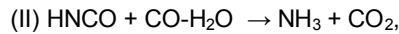
REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la purificación de gases de combustión (I) que contienen óxidos de nitrógeno, en el cual:
- se hacen circular los gases calientes a purificar, a una temperatura comprendida entre 200 y 270°C, preferentemente entre 220 y 250°C,
 - 5 - se introduce una solución de urea (2) en estos gases calientes,
 - se alimentan los gases, a los cuales fue añadida esta solución de urea, en un catalizador de desnitrificación (3), y

10 se regula el tiempo de permanencia de los gases, entre el punto de inyección de la urea y el punto de puesta en contacto de estos gases con el catalizador, y/o la temperatura de los gases entre estos dos puntos, de manera que la reacción (II) de destrucción, en amoníaco, del ácido isocianico procedente de la descomposición (I) de la urea, donde



y



15 durante la puesta en contacto de los gases con el catalizador, es incompleta, de manera que para un mol de urea introducida en los gases, hay presente al menos 0,2 mol de ácido isocianico a nivel del catalizador, y que el ácido isocianico así presente en estos gases reacciona, en presencia del catalizador, con los óxidos de nitrógeno para reducirlos al estado de nitrógeno.

20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el tiempo de permanencia de los gases entre el punto de inyección de la urea y el punto de puesta en contacto de los gases con el catalizador está comprendido entre 0,5 y 3 segundos.

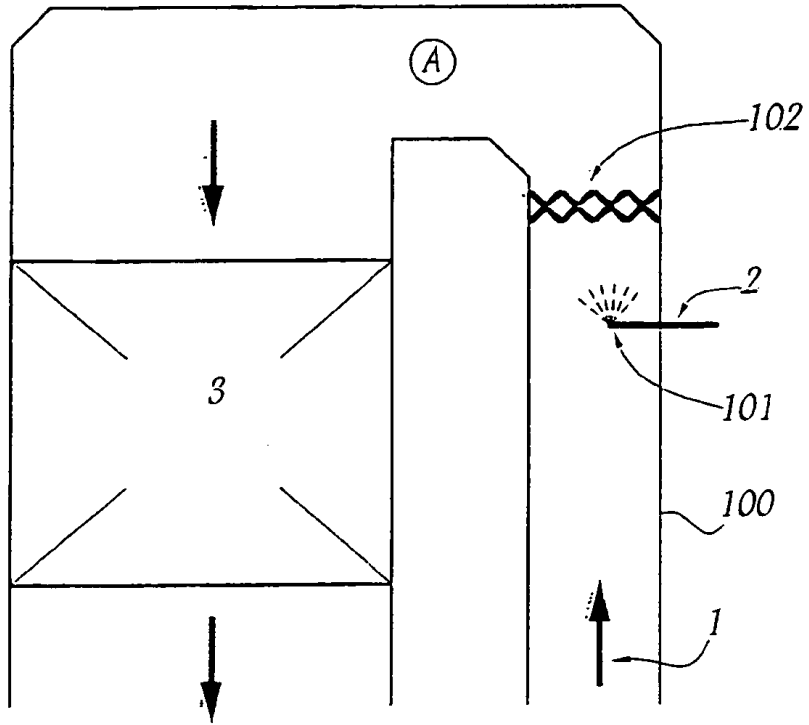


Fig.1

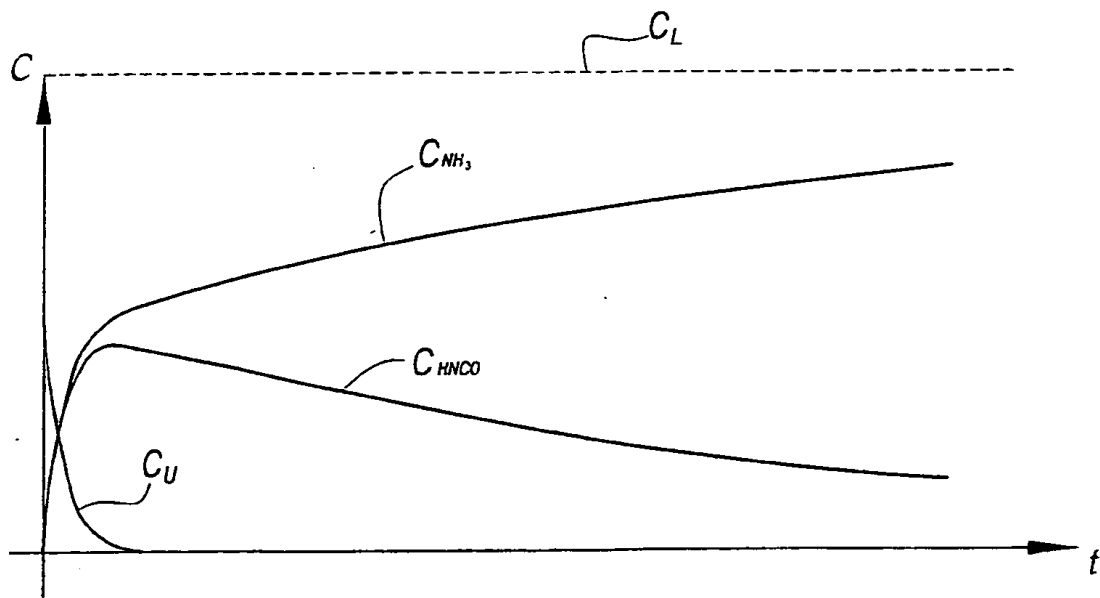


Fig.2