

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 404 507**

51 Int. Cl.:

**B01D 53/10** (2006.01)

**B01D 53/38** (2006.01)

**B01J 20/02** (2006.01)

**B01J 20/20** (2006.01)

**B01J 20/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.09.2007 E 07019225 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.04.2013 EP 1916028**

54 Título: **Procedimiento para la purificación seca de gases de escape de procesos metalúrgicos o metalúrgicos secundarios**

30 Prioridad:

**26.10.2006 DE 102006050986**

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

**28.05.2013**

73 Titular/es:

**RWE POWER AKTIENGESELLSCHAFT (100.0%)  
HUYSENALLEE 2  
45128 ESSEN, DE**

72 Inventor/es:

**HESCHEL, WOLFGANG;  
MEYER, BERND;  
WERNER, MAIK y  
WIRLING, JÜRGEN**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 404 507 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 seca de gases de escape de procesos metalúrgicos o metalúrgicos secundarios

La invención se refiere a un procedimiento para la purificación seca de gases de escape de procesos metalúrgicos o metalúrgicos secundarios en los que se ponen en contacto adsorbentes en forma de polvo que comprenden coque de lignito y/o carbón activo con el flujo de gas de escape.

En particular, los gases de escape de instalaciones de fusión metalúrgicas secundarias están cargadas con frecuencia con sustancias contaminantes orgánicas, por ejemplo dibenzodioxinas polihalogenadas o dibenzofuranonas polihalogenadas. Se sabe que pueden eliminarse del gas de escape tales sustancias contaminantes de manera especialmente buena con adsorbentes que contienen carbono. Un procedimiento especialmente adecuado para ello es la adsorción por inyección en flujo, en el que un adsorbente en forma de polvo se dosifica directamente en el flujo de gas de escape y a continuación se separa, junto con los polvos del procedimiento que van en el flujo de gas de escape, en dispositivos de filtro. Un procedimiento de este tipo se describe por ejemplo en el documento DE 199 40 683.

Pueden usarse de manera segura coques de lignito y carbones activos debido a su comportamiento lento para reaccionar, por regla general, también a altas temperaturas de gas de escape de manera modo y manera descritos anteriormente.

Los gases de escape de instalaciones metalúrgicas y metalúrgicas secundarias contienen sin embargo con frecuencia polvos de procedimiento catalíticamente activos. Estos polvos de procedimiento pueden contener catalizadores metálicos que oxidan al carbono. Por tanto, con el uso de adsorbentes que contienen carbono en mezcla con las sustancias de procedimiento catalíticamente activas puede producirse un aumento de la tendencia a la ignición del polvo que se separa en los dispositivos de filtro. Por tanto, por regla general es necesario reducir la reactividad de los polvos de filtro que contienen carbono tanto que sea posible un uso sin riesgo a este respecto de adsorbentes que contienen carbono para la purificación de gases de escape de instalaciones metalúrgicas o metalúrgicas secundarias.

En el documento DE 199 40 683 A1 se conoce por ejemplo un procedimiento para la purificación seca de gases de escape de instalaciones de sinterización, plantas siderúrgicas o instalaciones de fusión metalúrgicas secundarias, en el que se llevan a contacto adsorbentes en forma de polvo usando coque de lignito con el flujo de gas de escape. A este respecto se usa una mezcla de coque de lignito y zeolitas como componentes tensioactivos adicionales. La proporción de mezcla entre el coque de lignito y la zeolita se ajusta dependiendo del tipo, la composición y la cantidad del polvo de procedimiento contenido en el gas de escape de modo que se garantice una inertización de los sólidos.

Un inconveniente de este procedimiento conocido es que la reactividad del respectivo polvo de procedimiento debe conocerse con antelación para poder determinar la cantidad necesaria de aditivos minerales inertes.

Un procedimiento del tipo mencionado anteriormente se conoce por ejemplo por el documento EP 1 025 894 B1. En el documento EP 1 025 894 B1 se propone añadir al flujo de gas de escape, adicionalmente a los adsorbentes de carbono, aminas o ureas como inhibidores de la catálisis. Éstos se inyectan de manera paralela al polvo de coque en el flujo de gas de escape.

El procedimiento tiene la ventaja de que los inhibidores de la catálisis pueden añadirse en cantidades significativamente más bajas como sustancias no reactivas, tal como son por ejemplo las zeolitas. El procedimiento tiene, sin embargo, igualmente el inconveniente de que la composición del polvo de procedimiento metalúrgico y su actividad catalítica deben conocerse para conseguir una inertización eficaz de la mezcla de polvo de procedimiento y adsorbentes.

Por el documento DE 199 36 930 A1 se conocen un procedimiento y un dispositivo para la separación de mercurio de gases de pirólisis calientes. Para la separación de mercurio metálico de gases de pirólisis calientes de sustancias de desecho se introducen sustancias que se unen a mercurio en el gas de pirólisis que producen compuestos de mercurio sólidos. Éstos pueden separarse en filtros de polvo fino. Como sustancias que se unen a mercurio se proponen en el documento DE 199 36 930 A1 azufre, carbones activos dotados de azufre, coques de horno de solera, bentonitas, zeolitas, piedras de trass y/o ladrillos en polvo, sustancias que desprenden azufre, tales como tiosulfato de sodio así como ácido sulfúrico, ácido fluorhídrico y ácido clorhídrico. El objetivo del procedimiento descrito en el documento DE 199 36 930 A1 es mantener mercurio del gas de pirólisis en tanto que pueda usarse éste en la combustión de centrales eléctricas.

La invención se basa en el objetivo de proporcionar un procedimiento para la realización del procedimiento con el que pueda reducirse la tendencia a la ignición de polvos de filtro que contienen carbono con bajo coste y mayor eficacia. En particular debe ser posible esto sin conocimiento exhaustivo de la composición exacta del polvo de procedimiento.

El objetivo se soluciona en primer lugar mediante un procedimiento para la purificación seca de gases de escape de

- procesos metalúrgicos o metalúrgicos secundarios en los que se ponen contacto adsorbentes en forma de polvo que comprenden coque de lignito y/o carbón activo con el flujo de gas de escape, que se caracteriza porque se añaden al flujo de gas de escape con los adsorbentes sustancias que liberan venenos de catalizador para catalizadores metálicos por encima de una temperatura de aproximadamente 100°C en presencia de cloruros alcalinos.
- 5 Básicamente se diferencia entre venenos de catalizador e inhibidores de la catálisis. Los venenos de catalizador son normalmente sustancias cuya interactividad con los catalizadores es muy fuerte e irreversible, mientras que los inhibidores de catalizadores básicamente se adsorben de manera reversible por la superficie del catalizador.
- La invención puede resumirse diciendo que, de acuerdo con la invención, con los adsorbentes se proporcionan al flujo de gas de escape sustancias que en contacto con el polvo de procedimiento y exclusivamente a temperaturas por encima de las temperaturas de funcionamiento habituales para instalaciones de adsorción por inyección en flujo de aproximadamente 100°C a 150°C, sin embargo por debajo de la temperatura de ignición del adsorbente de carbono a aproximadamente 400°C, mediante reacción con componentes del polvo de procedimiento liberan compuestos químicos de estos componentes que por su parte desactivan las especies catalíticas en el polvo de procedimiento.
- 10
- 15 Un modo de acción de este tipo está unido con el uso proporcionalmente bajo de tales sustancias, no siendo además necesario un conocimiento exacto de la composición del polvo de procedimiento.
- En el procedimiento de acuerdo con la invención se añaden al flujo de gas de escape con los adsorbentes de carbono aquellas sustancias que en presencia de cloruros alcalinos liberan venenos de catalizador para catalizadores metálicos. La invención aprovecha a este respecto de manera y modo ventajosos el potencial de cloruro existente en los polvos de procedimiento, en particular el de en forma de cloruros alcalinos, para la desactivación del catalizador.
- 20
- Cuando por ejemplo las sustancias añadidas con los adsorbentes al flujo de gas de escape comprenden azufre elemental, se produce por ejemplo a una temperatura de aproximadamente 120°C en el flujo de gas de escape la fluidificación del azufre en la superficie de los adsorbentes de carbono. El azufre se introduce parcialmente en los poros de los adsorbentes. En caso de un aumento crítico de la temperatura, por ejemplo localmente en la capa de filtro o en un depósito de polvo de gran volumen, se produce por encima de 250°C la combustión del azufre. A este respecto se producen óxidos de azufre que reaccionan con los cloruros alcalinos del polvo de procedimiento de modo que los óxidos metálicos o las espinelas contenidos en el polvo de procedimiento se transforman en cloruros metálicos catalíticamente inactivos.
- 25
- 30 De este modo y manera se aprovecha el potencial de autoenvenenamiento del polvo de procedimiento para su inertización.
- Un resultado similar puede conseguirse por ejemplo con sulfato de amonio en lugar de azufre elemental.
- Es especialmente ventajoso que las sustancias añadidas con los adsorbentes al flujo de gas de escape comprendan cloruros alcalinos. En este caso pueden usarse preferentemente cloruro de sodio o cloruro de potasio. Tales sustancias no son incluso catalizadores de oxidación y se comportan en el intervalo de temperatura de instalaciones de inyección en flujo. Mediante la adición de cloruros alcalinos puede reducirse la cantidad necesaria de azufre elemental. El azufre puede añadirse por ejemplo en la cantidad que corresponde al menos a la proporción estequiométrica para la formación de sulfatos alcalinos a partir de los cloruros alcalinos.
- 35
- 40 Convenientemente, la proporción de azufre elemental con respecto a los adsorbentes asciende al menos a 0,2 : 1, preferentemente al menos a 0,25 : 1. Con la adición de cloruros alcalinos, la proporción de azufre elemental con respecto a los adsorbentes puede ascender al menos a 0,15 : 1.
- La invención se explica a continuación por medio de distintos ejemplos. Los ejemplos se realizaron en condiciones de laboratorio. De manera representativa para los componentes catalíticamente eficaces existentes en el polvo de procedimiento se usó  $Pb_3O_4$ . Como cloruros alcalinos se usaron KCl así como NaCl.
- 45
- 50 La modificación de las fases minerales de los componentes participantes se controlaron para los ejemplos seleccionados mediante radiografía. La reactividad de las mezclas sometidas a ensayo se midió según la norma VDI 2263 (procedimiento de índice de combustibilidad). La medición del índice de combustibilidad se realizó en condiciones ambientales (20°C) en la muestra fría. Según esto se llevó a la ignición el apilamiento de prueba conformado de manera prismática de la mezcla de polvo con un filamento espiral incandescente y se caracterizó el modo y manera de propagación del incendio mediante indicación de un índice de combustibilidad. El índice de combustibilidad aumenta con la proporción de coque en la mezcla de prueba. Con un índice de combustibilidad de 4 se propaga el incendio sin llama iniciado por todo el apilamiento de prueba. Un índice de combustibilidad de 3 está caracterizado por un incendio o una incandescencia local como mucho con baja propagación y se clasifica por tanto sin objeción como técnicamente seguro. El índice de combustibilidad de 2 caracteriza una breve ignición y rápida extinción del apilamiento de prueba.
- 55

**Ejemplo 1**

5 Del  $Pb_3O_4$  se sabe que este compuesto cataliza fuertemente la oxidación de carbono. De una mezcla de 80 partes en peso de  $Pb_3O_4$  en forma de polvo y 20 partes en peso de polvo de coque de lignito se determina el índice de combustibilidad en promedio en 5. El resultado documenta la capacidad de ignición alta de una mezcla de este tipo de un catalizador de oxidación y el polvo de coque usado.

**Ejemplo 2**

De una mezcla de 77 partes en peso de  $Pb_3O_4$  en forma de polvo, 20 partes en peso de polvo de coque de lignito y 3 partes en peso de azufre se determina el índice de combustibilidad en promedio en 4. El resultado documenta que la cantidad de azufre no es suficiente para reducir el índice de combustibilidad por debajo de 3.

10 El análisis mediante radiografía dio como resultado que se forma con temperatura creciente sulfato de plomo de manera reforzada y se reduce la proporción de  $Pb_3O_4$  de manera correspondiente.

**Ejemplo 3**

15 De una mezcla de 75 partes en peso de  $Pb_3O_4$  en forma de polvo, 20 partes en peso de polvo de coque de lignito y 5 partes en peso de polvo de azufre se determinó el índice de combustibilidad en promedio en 3. El resultado documenta que a partir de una proporción en peso de azufre-coque de 0,25 : 1 se consigue reducir el índice de combustibilidad por debajo de 3.

**Ejemplo 4**

20 De una mezcla de 70 partes en peso de  $Pb_3O_4$  en forma de polvo, 20 partes en peso de polvo de coque de lignito y 10 partes en peso de cloruro de potasio en forma de polvo se determinó el índice de combustibilidad en promedio en 4. El resultado documenta que mediante una única adición del cloruro alcalino no se consigue reducir el índice de combustibilidad por debajo de 3.

**Ejemplo 5**

25 De una mezcla de 67 partes en peso de  $Pb_3O_4$ , 20 partes en peso de polvo de coque de lignito, 3 partes en peso de polvo de azufre y 10 partes en peso de cloruro de potasio en forma de polvo se determinó el índice de combustibilidad en promedio en 2. El resultado documenta que mediante adición de azufre y cloruro de potasio en aproximadamente la proporción estequiométrica se consigue reducir el índice de combustibilidad por debajo de 3.

El análisis mediante radiografía dio como resultado que se forma a  $>200^\circ C$  cloruro de plomo ( $PbCl_2$ ) y se reducen las proporciones de  $Pb_3O_4$  y  $KCl$  correspondientemente.

**Ejemplo 6**

30 De una mezcla de 67 partes en peso de  $Pb_3O_4$  en forma de polvo, 20 partes en peso de polvo de coque de lignito, 3 partes en peso de polvo de azufre y 10 partes en peso de cloruro de sodio en forma de polvo se determinó el índice de combustibilidad en promedio en 3. El resultado documenta que mediante adición de azufre y cloruro de sodio en aproximadamente la proporción estequiométrica se consigue reducir significativamente el índice de combustibilidad.

35 El análisis mediante radiografía dio como resultado que se forma a  $>200^\circ C$  cloruro de plomo ( $PbCl_2$ ) y se reducen las proporciones de  $Pb_3O_4$  y  $NaCl$  correspondientemente.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Procedimiento para la purificación seca de gases de escape de procesos metalúrgicos o metalúrgicos secundarios, en el que se ponen en contacto adsorbentes en forma de polvo que comprenden coque de lignito y/o carbón activo con el flujo de gas de escape, **caracterizado porque** se añaden al flujo de gas de escape con los adsorbentes sustancias que liberan venenos de catalizador para catalizadores metálicos por encima de una temperatura de aproximadamente 100°C en presencia de cloruros alcalinos.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** las sustancias añadidas con los adsorbentes al flujo de gas de escape comprenden azufre elemental.
- 10 3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado porque** las sustancias añadidas con los adsorbentes al flujo de gas de escape comprenden cloruros alcalinos.
4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado porque** la proporción de azufre elemental con respecto a los adsorbentes asciende al menos a 0,2 : 1, preferentemente al menos a 0,25 : 1.
5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado porque** la proporción de azufre elemental con respecto a los adsorbentes asciende al menos a 0,15 : 1.