

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 441 230**

51 Int. Cl.:

**B01D 53/56** (2006.01)

**B01D 53/86** (2006.01)

**C10B 21/10** (2006.01)

**C10B 43/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.10.2010 E 10773294 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.10.2013 EP 2501462**

54 Título: **Procedimiento para la reducción de óxidos de nitrógeno de gas de salida de un horno de coque**

30 Prioridad:

**18.11.2009 DE 102009053747**

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

**03.02.2014**

73 Titular/es:

**THYSSENKRUPP UHDE GMBH (100.0%)  
Friedrich-Uhde-Strasse 15  
44141 Dortmund, DE**

72 Inventor/es:

**BRIX, JÖRG;  
HUHN, FRIEDRICH y  
KREBBER, FRANK**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 441 230 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 reducción de óxidos de nitrógeno de gas de salida de un horno de coque

5 La invención se refiere a un procedimiento para la reducción de óxidos de nitrógeno del gas de salida de un horno de coque, que presenta una pluralidad de cámaras de coquización y paredes de calentamiento dispuestas entre las cámaras de coquización con conductos de calentamiento para el calentamiento indirecto de las cámaras de coquización. En los conductos de calentamiento se quema un gas combustible que se compone completa o parcialmente de gas de horno de coque, y se genera un gas de salida que contiene óxidos de nitrógeno. Al gas de salida se alimenta un agente reductor a una temperatura entre 700° C y 1100° C, y se reduce mediante una reacción de gas homogénea entre el agente reductor y los óxidos de nitrógeno de la proporción de óxidos de nitrógeno del gas de salida. El gas de salida se conduce a continuación por un regenerador para la recuperación de calor. Los conductos de calentamiento y el regenerador se hacen fluir a este respecto periódicamente en semiperiodos subsiguientes en la dirección contrapuesta.

15 Se conoce un procedimiento de este tipo por el documento EP 0217045 A2. En el procedimiento conocido se pulveriza o insufla el agente reductor a la cámara interior del regenerador por encima de las capas de material de revestimiento. A tal efecto se usan lanzas de boquillas de material resistente al calor. Es difícil una distribución uniforme del agente reductor en la zona en la que el gas de salida se encuentra presente aún a una temperatura elevada, por ejemplo, de 900 a 1100° C. La disposición de las lanzas requerida a tal efecto es técnicamente costosa. El gas de salida al que se adiciona agente reductor se conduce a continuación para la recuperación de calor por el regenerador, cuyo material de revestimiento está configurado al menos en una zona de temperatura entre 200 y 500° C como catalizador para la reducción selectiva de óxidos de nitrógeno.

20 Una aplicación de este procedimiento en la técnica de horno de coque se conoce por el documento DE 2832397. Este documento indica la forma de pulverizar amoníaco o agua que contiene amoníaco en un regenerador, donde el gas de horno de coque presenta una temperatura entre 700° C y 1100° C.

25 En hornos de coque, cuyas cámaras de coquización se calientan con un gas rico, por ejemplo, gas de horno de coque o un gas combustible con una alta proporción de gas de horno de coque, se llega en las partes calientes de los conductos tubulares por los que fluye el gas rico, de forma particular en las boquillas del gas combustible a depósitos de carbono, que se deben quemar regularmente mediante la alimentación de aire de desgrafitar. Se conoce por el documento DE 1206949 el hecho de introducir el aire de desgrafitar en el periodo de tiempo del semiperiodo del regenerador, en el que se interrumpe el gas rico al dispositivo quemador, por los conductos del combustor correspondientes.

30 Con estos antecedentes la invención se basa en el objetivo de reducir óxidos de nitrógeno del gas de salida de un horno de coque, cuyas cámaras de coquización se calientan con un gas rico. Gas rico significa a este respecto un gas combustible altamente calórico, que se compone total o al menos en una parte esencial de gas de horno de coque. Se deben eliminar igualmente los depósitos de carbono.

35 Partiendo del procedimiento descrito al comienzo se consigue el objetivo de acuerdo con la invención de quemar depósitos de carbono en partes calientes de la alimentación del gas combustible con aire de desgrafitar, conduciendo el aire de desgrafitar durante un semiperiodo de regenerador, en el que se interrumpe la alimentación del gas combustible a un primer conducto de calentamiento, por la alimentación del combustor y boquilla de gas combustible asignados al primer conducto de calentamiento y se retira con el gas de salida caliente desde el otro conducto de calentamiento que fluye en serie con el primer conducto de calentamiento, y se dosifica el agente reductor al aire de desgrafitar y junto con este se pone en contacto con el gas de salida caliente, manteniéndose la concentración del agente reductor en la corriente de aire por debajo de la concentración de una mezcla que pueda inflamarse.

45 De acuerdo con la invención se introduce la mezcla de aire de desgrafitar y agente reductor en los conductos de calentamiento en combustión respectivos solo durante las fases de calentamiento por los conductos de contacto, por los grifos de inversión cerrados para el gas de horno de coque pero abiertos para el aire de desgrafitar, por los conductos o bien canales de alimentación así como boquillas así como por las boquillas de gas de horno de coque. De este modo tiene lugar en el intervalo de temperatura entre aproximadamente 700° C y 1100° C, sobre todo entre aproximadamente 900° C y 1000° C, una reacción en fase gas homogénea entre el agente reductor y óxidos de nitrógeno con una reducción resultante de óxidos de nitrógeno. La adición del agente reductor al aire de desgrafitar presenta dos ventajas. El procedimiento de acuerdo con la invención recurre a dispositivos industriales actuales. La alimentación del agente reductor a la mezcla con una corriente de aire de desgrafitar mediante boquillas de gas combustible presentes hace posible un contacto y mezcla uniforme con la corriente de gas de salida que contiene óxidos de nitrógeno caliente y con ello cumple el requerimiento para una reacción en fase gas homogénea efectiva.

Mediante una soplante de aire se genera una corriente másica de aire de desgrafitar definida. La corriente de agente reductor que se dosifica se determina de modo que la concentración del agente reductor en la corriente de aire permanece por debajo de la concentración de una mezcla que se pueda inflamar.

5 La mezcla de agente reductor/aire usada para la desgrafitar se prepara en un sistema de conducción de aire, en donde se conectan el sistema de conducción de aire y la alimentación de gas combustible a un mando de inversión y en donde se libera mediante acción del mando de inversión alternativamente la alimentación de gas combustible o de la mezcla de agente reductor/aire a la boquilla de gas combustible del conducto de calentamiento.

10 El regenerador para la recuperación de calor comprende varias celdas individuales, que están dispuestas bajo los conductos de calentamiento. Según una realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención contienen al menos las celdas del regenerador terminales accesibles desde fuera respectivamente en la parte del coque de las cámaras de coquización y de la parte de las máquinas de las cámaras de coquización, capas de regenerador con un material de revestimiento que es efectivo como catalizador en un intervalo de temperatura entre 200° C y 500° C para la reducción selectiva de óxidos de nitrógeno. Las capas de regenerador efectivas como catalizador de las celdas de regenerador terminales se alojan preferiblemente en casetes intercambiables.

15 El procedimiento de acuerdo con la invención se puede usar tanto en hornos de coque que están concebidos como los denominados de mechero inferior, como también los denominados hornos de coque concebidos como de calentamiento por cabeza o bien como quemador lateral. El procedimiento de acuerdo con la invención es adecuado para hornos de coque en coquerías de explotaciones mineras, que operan solo con gas rico. El procedimiento de acuerdo con la invención puede además ser de uso también en hornos de coque que operan en relación con una  
20 planta siderúrgica como los denominados hornos combinados y que se pueden calentar tanto con gas débil como también con gas rico. El procedimiento de acuerdo con la invención se puede usar siempre si se encuentran presentes dispositivos para poder quemar depósitos de carbono en zonas calientes de la alimentación de gas combustible con aire de desgrafitar.

25 A continuación se aclara la invención en función únicamente de un dibujo que representa un ejemplo de realización. Estos muestran esquemáticamente

Fig. 1 el sistema de calentamiento de un horno de coque,

Fig. 2 un conducto de calentamiento doble del sistema de calentamiento representado en la figura 1,

Fig. 3 un sistema de aire de desgrafitar con una estación dosificadora para agente reductor para la realización de un procedimiento, pudiendo reducirse los óxidos de nitrógeno del gas de salida del horno de coque.

30 La figura 1 se refiere a un horno de coque que presenta una pluralidad de cámaras de coquización y paredes de calentamiento dispuestas entre las cámaras de coquización con conductos de calentamiento para el calentamiento indirecto de las cámaras de coquización, y muestra en distintos planos de corte en la mitad derecha de la imagen un corte por una de las cámaras de coquización 1, en la mitad izquierda de la imagen un corte por una pared de calentamiento 2 así como en la mitad inferior de la imagen un corte por el horno inferior 3 con regeneradores 4 para  
35 la recuperación de calor. Las cámaras de coquización 1 están separadas por una cubierta intermedia 5 del horno inferior 3. Por debajo de los regeneradores discurren canales de base 6,7 para aire y gas de salida.

Las cámaras de coquización 1 del horno de coque se rellenan desde arriba mediante aberturas de llenado 9 dispuestas en la cubierta de horno 8. El coque listo se empuja hacia fuera lateralmente por la parte del coque 10. El gas bruto que se genera se retira por el tubo de subida 11 a un depósito. Entre las cámaras de coquización 1 se encuentran las paredes de calentamiento 2 revestidas con piedra resistente a altas temperaturas con sus conductos de calentamiento 12, 12'. Las paredes de separación 13 entre los conductos de calentamiento 12 son de estructura hueca, forman los canales para el aire o el gas de salida y están unidos por aberturas con los conductos de calentamiento 12. En el extremo inferior de los conductos de calentamiento 12 están dispuestas boquillas para gas combustible 15, que están unidas con un conducto de gas combustible. El conducto de gas combustible está  
45 dispuesto, por ejemplo, en la cubierta intermedia 5 del horno de coque.

Los conductos de calentamiento 12, 12' se encuentran combinados por parejas dando los denominados conductos de calentamiento dobles 17. La conducción de corriente a un conducto de calentamiento doble 17 de este tipo se representa en la figura 2. Mediante aire 14 que fluye por un canal de base 6 se conduce por los regeneradores 4 y se precalienta. El aire 14 precalentado entra mediante aberturas para aire en la parte inferior así como mediante  
50 otras aberturas dispuestas de forma distribuida por la altura del conducto de calentamiento en el primer conducto de calentamiento del conducto de calentamiento doble 17. El gas combustible 16, que se compone como gas rico total o al menos en una parte esencial de gas de horno de coque, llega por un conducto de gas combustible a un

5 conducto de combustor 19 asignado al conducto de calentamiento y se introduce por una boquilla de gas combustible 15 dispuesta en el extremo inferior del conducto de calentamiento en el conducto de calentamiento 12. Ahí se quema el gas combustible 16 con oxígeno de la corriente de aire introducida en el conducto de calentamiento 12. El gas de salida, que contiene debido a sus elevadas temperaturas óxidos de nitrógeno, se transfiere por la parte de cabezas al segundo conducto de calentamiento 12' del conducto de calentamiento doble 17, fluye por este hacia abajo y abandona el segundo conducto de calentamiento 12' por sus aberturas de aire. La corriente de gas de salida fluye por los regeneradores 4 asignados al segundo conducto de calentamiento 12', aporta a este calor y llega a una temperatura de al menos 200° C a 280° C y apenas se deriva en canales base 7 asignados.

10 En un calentamiento de las cámaras de coquización con gas rico, es decir, gas de horno de coque o un gas combustible, que contiene una proporción alta de gas de horno de coque, se forma carbono, que se deposita en las partes calientes de las conducciones tubulares por las que fluye el gas rico, de forma particular en las boquillas de gas combustible 15 y regularmente se debe quemar mediante alimentación de aire de desgrafitar. El aire de desgrafitar se introduce durante un semiperiodo de regenerador, en el que se interrumpe la alimentación de gas combustible a un conducto de calentamiento 12, 12', por el conducto del combustor 19' y boquilla de gas combustible 15' asignados a este conducto de calentamiento 12' y se elimina con el gas de salida caliente del otro conducto de calentamiento 12 del conducto de calentamiento doble 17.

Para reducir el contenido en óxido de nitrógeno del gas de salida se dosifica a este respecto al aire de desgrafitar un agente reductor y junto con este se pone en contacto con el gas de salida caliente, que presenta una temperatura entre 700° C y 1100° C. Como agente reductor se usa preferiblemente amoniaco.

20 De forma particular de la figura 3 se desprende que mediante una soplante de aire 20 o bien un dispositivo soplante, que puede comprender también varias soplantes de aire, se genera una corriente másica de aire de desgrafitar 21 y se dosifica a esta una corriente de agente reductor 22 definida, cuya cantidad viene determinada de modo que la concentración del agente reductor en la corriente de aire se mantiene por debajo de la concentración de una mezcla que pueda inflamarse. Con el uso de amoniaco la concentración máxima de NH<sub>3</sub> en la corriente de aire de desgrafitar puede llegar al 2% en volumen. El amoniaco se alimenta a la corriente de aire de desgrafitar en forma de vapor y se genera en una instalación de vaporización 23. El agente reductor 22 así como la corriente másica de aire 21 son parámetros de regulación de un proceso regulado.

30 La mezcla de agente reductor/aire 18 usada para la desgrafitar se prepara en un sistema de conducción de aire, que están conectados al igual que la alimentación de gas combustible a un mando de inversión 25 conformado como un sistema de 3 vías. Mediante activación del mando de inversión 25 se libera alternativamente la alimentación del gas combustible 16 o de la mezcla de agente reductor/aire 18 a la boquilla de gas combustible 15 del conducto de calentamiento 12.

35 En la figura 1 se aclaró que se usa para la recuperación de calor un regenerador 4 que comprende varias celdas individuales, estando dispuestas las celdas individuales bajo los conductos de calentamiento. Al menos las celdas de regenerador del extremo, accesibles desde fuera, contienen respectivamente capas de regenerador 26 por la parte del coque de las cámaras de coquización y por la cara de la máquina de las cámaras de coquización con un material de revestimiento que es efectivo como catalizador en un intervalo de temperatura entre 200° C y 500° C para la reducción selectiva de óxidos de nitrógeno. Las capas de regenerador 26 efectivas como catalizador de las celdas de regenerador del extremo se alojan en casetes intercambiables.

40

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la reducción de óxidos de nitrógeno del gas de salida de un horno de coque, que presenta una pluralidad de cámaras de coquización (1) y paredes de calentamiento (2) dispuestas entre las cámaras de coquización con conductos de calentamiento (12, 12') para el calentamiento indirecto de las cámaras de coquización (1), en donde en los conductos de calentamiento (12, 12') se quema un gas combustible que se compone total o parcialmente de gas de horno de coque y se genera un gas de salida que contiene óxidos de nitrógeno, en donde al gas de salida se alimenta a una temperatura entre 700° C y 1.100° C un agente reductor (22) y se reduce mediante una reacción en fase gas homogénea entre el agente reductor y los óxidos de nitrógeno de la porción de óxido de nitrógeno del gas de salida y en donde el gas de salida se conduce a continuación por un regenerador (4) para la recuperación de calor, y en donde los conductos de calentamiento y el regenerador se hacen fluir periódicamente en semiperiodos sucesivos en dirección contrapuesta,

**caracterizado porque** los depósitos de carbono se queman en partes calientes de la alimentación de gas combustible con aire de desgrafitar (21), en donde el aire de desgrafitar durante un semiperiodo del regenerador, en el que se interrumpe la alimentación del gas combustible a un primer conducto de calentamiento (12'), se introduce por el conducto de combustor (19') y la boquilla de gas combustible (15') asignados en este primer conducto de calentamiento (12') y se retira con el gas de salida caliente del otro conducto de calentamiento (12) que fluye en serie con el primer conducto de calentamiento (12'), y porque el agente reductor (22) se dosifica al aire de desgrafitar (21) y junto con este se pone en contacto con el gas de salida caliente, en donde la concentración del agente reductor (22) en la corriente de aire (21) permanece por debajo de la concentración de una mezcla que pueda inflamarse.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** se usa amoníaco como agente reductor (22).

3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado porque** se genera una corriente másica de aire de desgrafitar (21) mediante una soplante de aire (20).

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** la mezcla de agente reductor/aire (18) usada para la desgrafitar se prepara en un sistema de conducción de aire, conectándose el sistema de conducción de aire y la alimentación de gas combustible a un mando de inversión (25) y en donde mediante actuación del mando de inversión (25) se libera de forma alternante la alimentación de gas combustible o de la mezcla de agente reductor/aire a la boquilla de gas combustible (15') del conducto de calentamiento (12').

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** se usa un regenerador (4) que comprende varias celdas individuales para la recuperación de calor, estando dispuestas las celdas individuales bajo los conductos de calentamiento (12, 12') y donde al menos las celdas del regenerador del extremo, accesibles desde fuera, contienen capas de regenerador (26) respectivamente por la parte del coque de las cámaras de coquización (1) y de la parte de la máquina de las cámaras de coquización, con un material de revestimiento que es efectivo como catalizador en un intervalo de temperatura entre 200° C y 500° C para la reducción selectiva de óxidos de nitrógeno.

6. Procedimiento según la reivindicación 5, **caracterizado porque** las capas de regenerador (26) efectivas como catalizador de las células de regenerador terminales se alojan en casetes intercambiables.

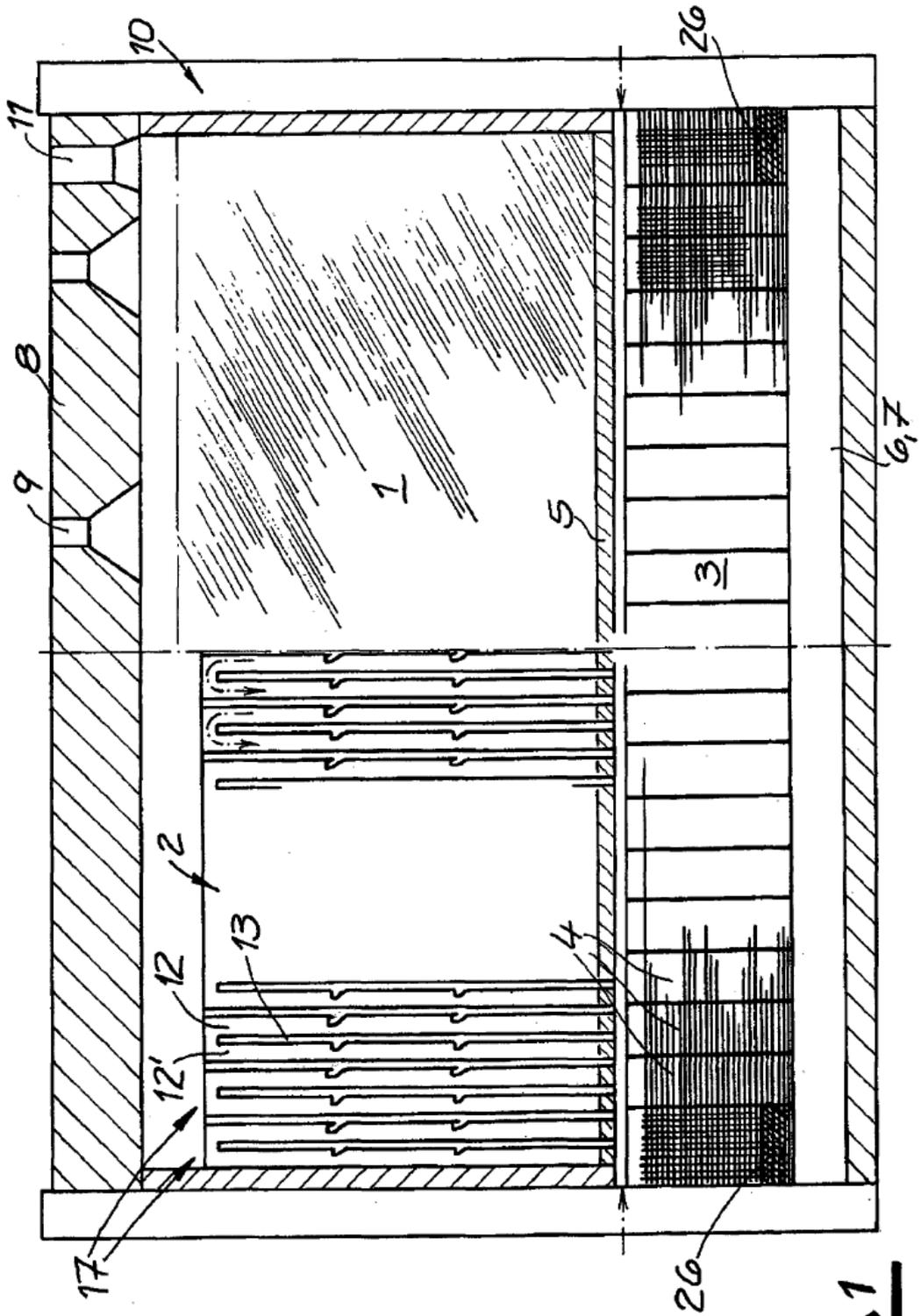


Fig. 2

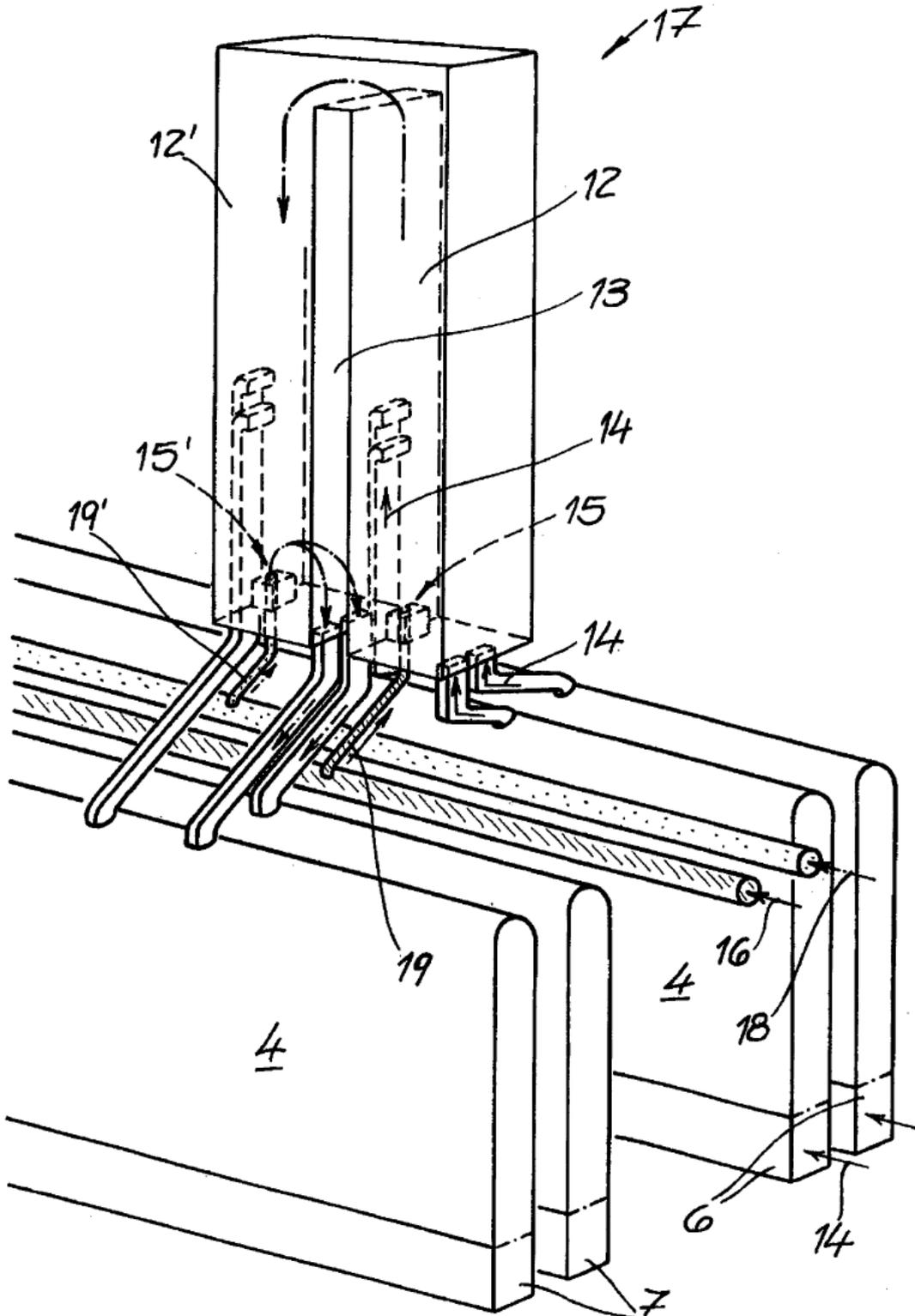


Fig. 3

