

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 443 580**

51 Int. Cl.:

B01D 53/50 (2006.01)

B01D 53/64 (2006.01)

B01D 53/75 (2006.01)

B01D 53/86 (2006.01)

B03C 3/017 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.12.2010 E 10837264 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2013 EP 2457639**

54 Título: **Procedimiento y aparato para retirar mercurio de un gas de combustión y depurador de gas de combustión**

30 Prioridad:

14.12.2009 JP 2009283337

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

19.02.2014

73 Titular/es:

**BABCOCK-HITACHI KABUSHIKI KAISHA
(100.0%)**

**14-1 Sotokanda 4- chome
Chiyoda-ku, Tokyo101-0021, JP**

72 Inventor/es:

**KATO, YASUYOSHI;
KAI, KEIICHIRO y
IKEMOTO, SEIJI**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 443 580 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 y aparato para retirar mercurio de un gas de combustión y depurador de gas de combustión

Campo técnico

5 La presente invención está relacionada con una técnica para retirar mercurio de un gas de escape de combustión que contiene óxidos de nitrógeno y óxidos de azufre y se refiere, más particularmente, a una técnica para convertir mercurio en un haluro de mercurio y retirar el haluro de mercurio por medio de un aparato de recogida de polvo.

Técnica anterior

10 La Literatura de Patente 1, por ejemplo, propone añadir un equivalente o una cantidad mayor de amoníaco para que reaccione con los óxidos de nitrógeno de un gas de escape de combustión que contiene óxidos de nitrógeno y óxidos de azufre cuando se quema carbón, como agente reductor, al gas de escape de combustión, reduciendo de este modo los óxidos de nitrógeno en el gas de escape de combustión en presencia de un catalizador de desnitración. Por consiguiente, se introduce el gas de escape de combustión que contiene amoníaco que no ha reaccionado en un aparato de desulfuración en húmedo en el lado de aguas abajo del catalizador de desnitración. La literatura de patente describe que este amoníaco que no ha reaccionado sirve como agente auxiliar de desulfuración, y por tanto, se puede mejorar la tasa de desulfuración del gas de escape de combustión. En la técnica descrita en la Literatura de Patente 1, no obstante, no se otorga consideración a la retirada de mercurio en el gas de escape de combustión.

20 Por otra parte, se propone una técnica para retirar mercurio en el gas de escape de combustión en la Literatura de Patente 2. Esta literatura de patente propone añadir amoníaco a un gas de escape de combustión que contiene mercurio metálico y ácido clorhídrico expulsado a partir de una caldera de combustión de carbón, para reducir los óxidos de nitrógeno en presencia de un catalizador de desnitración y oxidar el mercurio metálico altamente volátil hasta cloruro de mercurio, retirar la ceniza quemada del gas de escape de combustión por medio de un colector eléctrico de polvo, y posteriormente permitir que el cloruro de mercurio y los óxidos de azufre se absorban en el interior de una solución de absorción de un aparato de desulfuración en húmedo, retirando de este modo el cloruro de mercurio del gas de escape de combustión junto con sulfato de calcio.

Lista de Citas

Literatura de Patente

Literatura de Patente 1: Patente Japonesa N°. 3354660

Literatura de Patente 2: Publicación Internacional N°. WO 2009/031234

30 Sumario de la invención

Problema técnico

35 No obstante, la técnica de retirada de mercurio descrita en la Literatura de Patente 2 retira mercurio por medio de un aparato de desulfuración en húmedo y es, por tanto, problemática ya que la tasa de retirada de mercurio es baja. Es decir, la solución absorbente que ha absorbido los óxidos de azufre contiene iones de sulfito y estos iones de sulfito reducen el cloruro de mercurio absorbido en la solución absorbente hasta mercurio metálico. De este modo, esta técnica tiene el problema de que debido a que el mercurio metálico es altamente volátil, se libera mercurio metálico a partir de la solución absorbente y se emite mientras que se mezcla en el gas de escape.

Un objeto que se puede lograr por medio de la presente invención es mejorar la tasa de retirada de mercurio en un gas de escape de combustión.

40 Solución al Problema

45 Los inventores de la presente invención han tenido el conocimiento de añadir un agente reductor de forma que el amoníaco que no ha reaccionado y queda en la reacción de reducción de óxidos de nitrógeno del gas de escape de combustión permite la retirada de una cantidad mayor de mercurio por medio de un aparato de recogida de polvo en el lado de aguas abajo de un catalizador de desnitración. Es decir, el mercurio del gas de escape de combustión se convierte en haluros de mercurio monovalentes y divalentes en presencia del catalizador de desnitración. En este caso, si se añade el agente reductor de manera que quede una de sus partes sin reaccionar, se produce haluro de mercurio monovalente en cantidades más grandes que el haluro de mercurio divalente. El haluro de mercurio monovalente tiene una presión de vapor más baja que el haluro de mercurio divalente y puede precipitar en forma de sólido, incluso a temperaturas elevadas. Por consiguiente, se puede retirar mercurio por medio del aparato de recogida de polvo.

50 Con el fin de solucionar el problema anteriormente descrito sobre la base de este conocimiento, un procedimiento para retirar mercurio de un gas de escape de combustión de acuerdo con la presente invención comprende: inyectar amoníaco o urea como agente reductor en un gas de escape de combustión que contiene óxidos de nitrógeno,

dióxidos de azufre, mercurio metálico y haluros de hidrógeno, y posteriormente introducir el gas de escape de combustión en un aparato de desnitración lleno de un catalizador de desnitración para provocar una reacción de desnitración y oxidar el mercurio metálico para producir un haluro metálico; e introducir el gas de escape de combustión a través de un precalentador de aire y un colector de polvo eléctrico en un aparato de desulfuración en húmedo, retirando de este modo dióxidos de azufre y el haluro de mercurio, en el que la concentración de amoníaco del gas de escape de combustión en una salida del aparato de desulfuración se mantiene en 5 ppm o más, y el haluro de mercurio se adsorbe o precipita sobre la ceniza de combustión y se recoge por medio del colector de polvo eléctrico para descargar el haluro de mercurio fuera del sistema.

De acuerdo con este procedimiento, la mayoría del mercurio del gas de escape de combustión se puede convertir en un haluro de mercurio monovalente por medio de la adición de un agente reductor de manera que quede una de sus partes sin reaccionar. El haluro de mercurio monovalente presenta una baja presión de vapor y se puede precipitar en forma de sólido incluso a temperaturas elevadas. Se recogen las partículas de haluro de mercurio por medio del colector de polvo eléctrico y se retiran del gas de escape de combustión. Es decir, debido a que es posible recoger haluro de mercurio por medio del colector de polvo eléctrico en lugar de por medio del aparato de desulfuración en húmedo que se ve afectado por los iones de sulfito, es posible mejorar la velocidad de retirada de mercurio del gas de escape de combustión. Como consecuencia de ello, se introduce el gas de escape de combustión, del cual se ha retirado el mercurio, en el aparato de desulfuración en húmedo. Por consiguiente, es posible evitar que el cloruro de mercurio se reduzca hasta mercurio metálico y se libere a la atmósfera.

En este caso, preferentemente se reduce la temperatura del gas de escape de combustión liberado a partir del catalizador de desnitración hasta, por ejemplo, 100 °C a 160 °C, temperatura en la cual precipita el haluro de mercurio monovalente. Por consiguiente, se puede aumentar la cantidad precipitada de haluro de mercurio monovalente, y por tanto, se puede mejorar la velocidad de retirada de mercurio del colector de polvo eléctrico.

Cuando se usa al menos uno de amoníaco y urea como agente reductor, se controla la cantidad inyectada de agente reductor, de manera que queden 5 ppm o más del amoníaco sin reducir en el gas de escape de combustión en el lado de la salida del aparato de desnitración. Por consiguiente, se puede producir haluro de mercurio monovalente en grandes cantidades.

Cuando se usa amoníaco como agente reductor, se controla la cantidad inyectada de amoníaco, de manera que la proporción de amoníaco/nitrógeno sea de 1 o mayor. Cuando se usa urea como agente reductor, se controla la cantidad inyectada de urea, de manera que la proporción de urea x 2 /óxido de nitrógeno sea de 1 o mayor, ya que 1 mol de urea libera 2 moles de amoníaco en el interior del gas de escape de combustión. Por consiguiente, se puede producir el haluro de mercurio monovalente en grandes cantidades ya que queda el agente reductor sin reaccionar, y por tanto, se puede mejorar la velocidad de retirada de mercurio del gas de escape de combustión.

Por otra parte, se puede configurar un aparato de tratamiento de gas de escape de combustión de la presente invención para que incluya: un medio de adición para añadir un agente reductor a un gas de escape de combustión liberado a partir de un aparato de combustión y que contiene haluros de mercurio y mercurio; un aparato de desnitración para introducir en el mismo un gas de escape de combustión al cual se añade un agente de desnitración, reducir óxidos de nitrógeno en presencia de un catalizador de desnitración, y producir haluros de mercurio haciendo reaccionar el mercurio en el gas de escape de combustión con haluros de hidrógeno; medio de control para controlar la cantidad de aditivo de agente de desnitración, de manera que quede agente de desnitración sin reaccionar en un gas de escape liberado a partir del aparato de desnitración; un precalentador de aire para reducir la temperatura del gas ácido liberado a partir del aparato de desnitración hasta una temperatura de 100 °C a 160 °C; y un colector de polvo eléctrico para retirar polvo de ceniza que contiene haluros de mercurio a partir de un gas de combustión liberado a partir del precalentador de aire.

Efectos ventajosos de la invención

De acuerdo con la presente invención, es posible mejorar la velocidad de retirada de mercurio de un gas de escape de combustión.

Breve descripción de los dibujos

[Figura 1] La Figura 1 es un diagrama de bloques de un aparato de purificación de gas de escape de combustión de acuerdo con una realización de la presente invención;

[Figura 2] La Figura 2 es un diagrama de bloques que ilustra un procedimiento para controlar un agente reductor de acuerdo con otra realización de la presente invención;

[Figura 3] La Figura 3 es un dibujo que muestra las condiciones de un ejemplo práctico de la presente invención;

[Figura 4] La Figura 4 es un dibujo que muestra cantidades precipitadas de mercurio en el Ejemplo Práctico 1 y en el Ejemplo Comparativo 1 de la presente invención; y

[Figura 5] La Figura 5 es un dibujo que muestra cantidades precipitadas de mercurio en los Ejemplos Prácticos 2 a 5 y Ejemplo Comparativo 2 de la presente invención.

Descripción de las realizaciones

A continuación, se describe la presente invención de acuerdo con sus realizaciones.

(Realizaciones)

5 La Figura 1 es un diagrama de bloques que ilustra un aparato de purificación de gas de escape de combustión de acuerdo con una realización de la presente invención. Como viene ilustrado en la figura, la presente realización es un ejemplo en el que se aplica la presente invención a un aparato de purificación de gas de escape de combustión de una caldera 1 para combustión de carbón o similar. Un gas de escape liberado a partir de la caldera 1 contiene óxidos de nitrógeno y óxidos de azufre. Este gas de escape también contiene haluros de hidrógeno (por ejemplo, ácido clorhídrico), mercurio metálico, polvo de ceniza y similares. El gas de escape liberado a partir de la caldera 1 se introduce en un aparato de desnitración 7 lleno con un catalizador de desnitración 9 para reducir los óxidos de nitrógeno. El gas de escape cuyos óxidos de nitrógeno se han reducido intercambia calor con el aire de combustión de la caldera en un precalentador de aire 11 y se enfría hasta una temperatura predeterminada. Se introduce el gas de escape enfriado en un colector 13 de polvo eléctrico. Se introduce el gas de escape cuyo polvo de ceniza se ha reducido principalmente en el colector 13 de polvo eléctrico en un aparato 15 de desulfuración en húmedo. El aparato 15 de desulfuración en húmedo pulveriza una solución de absorción tal como una suspensión de caliza para absorber óxidos de azufre, por ejemplo, dióxido de azufre sobre el gas de escape. Se libera el gas de escape a partir del cual se han retirado los óxidos de azufre desde la chimenea 17 a la atmósfera.

20 Se proporciona un medio 3 de adición de agente reductor para añadir un agente reductor, tal como amoníaco o urea, al gas de escape, en un gas de escape en el lado de aguas arriba de un aparato de desnitración 7. El medio 3 de adición de agente reductor se adapta para ser controlado gracias a un medio de control 5, con el fin de regular la cantidad de aditivo de agente reductor. Además, se proporciona un detector de óxido de nitrógeno no ilustrado para detectar la concentración de óxidos de nitrógeno en el gas de escape liberados a partir de la caldera 1 en el gas de escape. Se adapta el medio de control 5 para regular la cantidad de aditivo de agente reductor hasta una cantidad predeterminada a través el medio 3 de adición de agente reductor, de acuerdo con un valor detectado del detector de óxidos de nitrógeno.

A continuación, se describirá una configuración detallada de una realización configurada como se ha descrito anteriormente, junto con su operación. Se añade un agente reductor al gas de escape gracias a un medio 3 de adición de agente reductor. Se introduce el gas de escape, al cual se ha añadido el agente reductor, en el aparato de desnitración 7 provisto del catalizador de desnitración 9. Se reducen los óxidos de nitrógeno del gas de escape por medio del agente reductor en presencia del catalizador de desnitración 9 para producir cloruro de mercurio. En este caso, se puede usar un catalizador de desnitración basado en Ti-Mo-V o Ti-W-V conocido comúnmente, como catalizador de desnitración 9. Alternativamente, se puede usar un catalizador de desnitración comúnmente conocido al cual se ha añadido fósforo, con el fin de evitar la oxidación de SO₂ en el catalizador de desnitración.

35 Se introduce el gas de escape liberado a partir del aparato de desnitración 7 en el precalentador de aire 11 y se reduce la temperatura hasta, por ejemplo, un valor de 100 °C a 160 °C debido al intercambio de calor con el aire de combustión. Por consiguiente, se condensa el cloruro de mercurio producido en el aparato de desnitración 7 y se convierte en partículas sólidas. Se introduce el gas de escape liberado a partir del precalentador de aire 11 en el colector 13 de polvo eléctrico que es un aparato de recogida de polvo. El colector 13 de polvo eléctrico recoge partículas, tal como polvo de ceniza, presentes en el gas de escape. Se descargan las partículas, tales como polvo de ceniza, recogidas por medio del colector 13 de polvo eléctrico, fuera de un sistema por medio de una tubería 14 de salida de polvo de ceniza provista en la parte inferior del colector 13 de polvo eléctrico.

45 El gas de escape liberado a partir del colector 13 de polvo eléctrico fluye al interior del aparato 15 de desulfuración en húmedo. El aparato 15 de desulfuración en húmedo pulveriza una solución absorbente, tal como una suspensión de caliza, en el gas de escape, para provocar que los óxidos de azufre del gas de escape se absorban por medio de la solución de absorción y, de este modo, sean retirados.

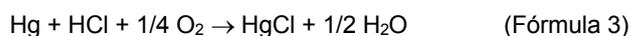
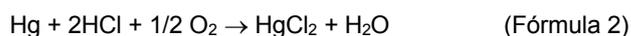
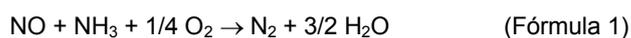
A continuación, se describe específicamente un procedimiento de retirada de mercurio característico de la presente realización. El medio de control 5 detecta el caudal y la concentración de óxido de nitrógeno del gas de escape liberado a partir de la caldera 1, con el fin de determinar la cantidad de equivalente de reacción (cantidad estequiométrica de reacción) del agente reductor necesario para reducir los óxidos de nitrógeno del gas de escape. Posteriormente, el medio de control 5 regula el medio 3 de adición de agente reductor, de manera que la cantidad de aditivo de agente reductor sea igual o mayor que la cantidad de equivalente de reacción. Por ejemplo, debido a que la reacción entre amoníaco y óxidos de nitrógeno es una reacción molar equivalente, se controla la cantidad de aditivo de amoníaco de manera que la proporción de amoníaco/óxido de nitrógeno sea de 1 o mayor. Además, debido a que la urea libera 2 moles de amoníaco en el gas de escape, se regula la cantidad de aditivo de urea de manera que la proporción de urea/óxido de nitrógeno sea de 0,5 o mayor. Por consiguiente, se permite que quede un agente reductor sin reaccionar en la reducción de los óxidos de nitrógeno.

Se introduce un gas de escape, al cual se ha añadido el agente reductor y que está a una temperatura de, por

ejemplo 300 °C a 450 °C, en el aparato de desnitración 7. El aparato de desnitración 7 reduce los óxidos de nitrógeno del gas de escape hasta nitrógeno en presencia del catalizador de desnitración 9 por medio del uso del agente reductor. Además, el aparato de desnitración 7 provoca que el mercurio del gas de escape reaccione con ácido clorhídrico para producir cloruro de mercurio. En este momento, si se controla la cantidad de aditivo del agente reductor de forma que el agente reductor que no ha reaccionado se quede en la reducción de los óxidos de nitrógeno, se puede producir cloruro de mercurio monovalente (HgCl) en cantidades mayores que el cloruro de mercurio divalente (HgCl₂)

Es decir, se producen tanto el cloruro de mercurio monovalente como el cloruro de mercurio divalente en presencia del catalizador de desnitración 9. La comparación entre las presiones de vapor saturadas de los dos cloruros muestra que a una temperatura de, por ejemplo, 150 °C, la presión de vapor saturada del cloruro de mercurio monovalente es del orden de 1×10^{-15} Pa (1×10^{-17} atm), mientras que la presión de vapor saturada del cloruro de mercurio divalente es del orden de 1 Pa (1×10^{-2} atm). Esto significa que el cloruro de mercurio monovalente puede precipitar en forma de sólido incluso a temperaturas más elevadas, en comparación con el cloruro de mercurio divalente, ya que el cloruro de mercurio monovalente tiene una presión de vapor saturada baja. Además, se controla la cantidad de aditivo de agente reductor para que sea un equivalente o una cantidad mayor para la reacción con los óxidos de nitrógeno, de manera que se pueda producir el cloruro de mercurio monovalente en grandes cantidades. Posteriormente, se reduce la temperatura del gas de escape con el precalentador de aire 11 hasta una temperatura de, por ejemplo, 100 °C a 160 °C, a la cual se puede precipitar el cloruro de mercurio monovalente. De este modo, se precipita el cloruro de mercurio monovalente y se adsorbe sobre el polvo de ceniza. Por consiguiente, se puede retirar el mercurio del gas de escape por medio de recogida del polvo de ceniza con el colector 13 de polvo eléctrico.

En este caso, se describen los principios del cloruro de mercurio monovalente producido en grandes cantidades tomando un ejemplo en el que se usa amoníaco como agente reductor. En presencia del catalizador de desnitración 9, progresa una reacción de reducción de los óxidos de nitrógeno (Fórmula 1 mostrada anteriormente) y una reacción entre mercurio metálico y ácido clorhídrico (Fórmulas 2 y 3 mostradas a continuación).



Debido a que todas las reacciones de (Fórmula 1) a (Fórmula 3) son reacciones de oxidación, está presente una mezcla de oxígeno sobre las superficies del catalizador de desnitración 9. Con una pequeña cantidad de amoníaco, la reacción de reducción de (Fórmula 1) termina en el lado de entrada de una capa de catalizador de desnitración. Por consiguiente, el oxígeno sobre-abunda en el lado de salida de la capa de catalizador de desnitración, y la reacción de producción de cloruro de mercurio divalente (Fórmula 2) se vuelve dominante. Por el contrario, en la condición en la que el amoníaco sigue existiendo hasta la salida de la capa de catalizador de desnitración, en otras palabras, en la condición en la cual queda agente reductor sin reaccionar en la reacción de reducción de los óxidos de nitrógeno, el oxígeno activo se reduce de forma significativa debido a la reacción de reducción de (Fórmula 1), cuya velocidad de reacción es rápida. Como resultado de ello, se asume que la reacción de (Fórmula 3), en la que se produce un cloruro de mercurio monovalente con un grado de oxidación bajo, se vuelve dominante, y por tanto, se produce cloruro de mercurio monovalente en grandes cantidades.

A continuación, se reduce la temperatura del gas de escape liberado a partir del aparato de desnitración 7 por medio del precalentador de aire 11 hasta una temperatura de, por ejemplo, 100 °C a 160 °C, en la cual se puede precipitar el cloruro de mercurio monovalente. Por consiguiente, se puede precipitar el cloruro de mercurio monovalente de baja presión de vapor saturada sobre las superficies del polvo y similares del gas de escape. Como resultado de ello, se recoge el cloruro de mercurio monovalente por medio del colector 13 de polvo eléctrico, junto con el polvo de ceniza, y se retira del gas de escape. A continuación, se pulveriza la solución absorbente por medio del aparato 15 de desulfuración en húmedo, sobre el gas de escape a partir del cual se han retirado el polvo de ceniza y el cloruro de mercurio. Se absorben los óxidos de azufre del gas de escape y se retiran por medio de la solución absorbente. E Se calienta el gas de escape liberado a partir del aparato 15 de desulfuración en húmedo por medio de un recalentador no mostrado y se libera a partir de la chimenea 17 a la atmósfera.

Como se ha descrito anteriormente, de acuerdo con la presente realización, se añade un equivalente de reacción o una cantidad mayor de agente reductor al gas de escape, de manera que quede agente reductor sin reaccionar, por ejemplo, de manera que la concentración de amoníaco sin reaccionar sea de 5 ppm o mayor, produciendo de este modo el cloruro de mercurio monovalente en grandes cantidades. El cloruro de mercurio monovalente tiene una presión de vapor saturada baja y precipita incluso a temperaturas elevadas. Se puede recoger el cloruro de mercurio precipitado por medio del colector 13 de polvo eléctrico, adsorbiéndose el mercurio sobre el polvo de ceniza o en estado de partículas, y por tanto, pudiéndose retirar del gas de escape. Como resultado de ello, se introduce el gas de escape del cual se ha retirado mercurio en el aparato 15 de desulfuración en húmedo. De este modo, se puede evitar la liberación de mercurio metálico a partir del aparato 15 de desulfuración en húmedo.

Es decir, un procedimiento de retirada de mercurio de un gas de escape de combustión de acuerdo con la presente

invencción comprende: inyectar amoníaco o urea en forma de agente reductor en un gas de escape de combustión que contiene mercurio y haluros de hidrógeno e introducir el gas de escape de combustión en un aparato de desnitración; reducir los óxidos de nitrógeno en el gas de escape de combustión con el agente reductor en presencia de un catalizador de desnitración y hacer reaccionar el mercurio con los haluros de hidrógeno en el gas de escape de combustión para convertir el mercurio en haluro de mercurio; recoger el polvo de ceniza en el gas de escape de combustión con un colector de polvo eléctrico, y posteriormente pulverizar una solución absorbente en el gas de escape de combustión para permitir la absorción de los óxidos de azufre del gas de escape de combustión en la solución absorbente, en el que se controla la cantidad inyectada de agente reductor para mantener la concentración de amoníaco en el gas de escape de combustión en el lado de salida del aparato de desnitración en 5 ppm o mayor, de manera que el haluro de mercurio precipita y se recoge en el colector de polvo eléctrico.

Debido a que se puede retirar el mercurio por medio del colector 13 de polvo eléctrico, y por tanto, apenas entra en el aparato 15 de desulfuración en húmedo, es posible reducir el contenido de mercurio de un sulfato de calcio producido por medio del aparato 15 de desulfuración en húmedo.

Nótese que se ajusta el límite de la cantidad de aditivo del agente reductor según resulte apropiado, de manera que no se libere ningún agente reductor sin reaccionar a la atmósfera.

Si se usa amoníaco o urea como agente reductor, se puede proporcionar un detector para detectar una concentración de amoníaco en el lado de salida del aparato de desnitración 7, como se ilustra en la Figura 2, en lugar de detectar la concentración de óxidos de nitrógeno en el gas de escape liberado a partir de la caldera 1. De este modo, se puede controlar la cantidad de aditivo de agente reductor sobre la base de un valor detectado del detector. En este caso, se controla la cantidad de aditivo de agente reductor, de manera que sea posible mantener una concentración de amoníaco en el lado de salida del aparato de desnitración 7 de 5 ppm o más, preferentemente de 10 ppm o más.

Ejemplos

A continuación, se describe la presente invencción. Nótese que en el Ejemplo Práctico 1, se conectó un tubo de cuarzo, de 3 mm de diámetro externo, 2 mm de diámetro interno, y 30 cm de longitud, que correspondían a las dimensiones de un tubo de reacción de cuarzo lleno de un catalizador de desnitración, a un tubo de reacción de cuarzo. Además, se usó un aparato en el que se conectó un tubo de bolas de absorción de solución tampón de fosfato con una solución tampón de fosfato al tubo de cuarzo. Se ajustaron un material termo-aislante y un calentador de tiras sobre las superficies externas del tubo de cuarzo, de forma que se pudiera reducir la temperatura de un gas de escape ácido introducido en el interior del tubo de cuarzo desde 350 °C hasta 100 °C. Es decir, el tubo de reacción de cuarzo corresponde al aparato de desnitración 7, el tubo de cuarzo corresponde al precalentador de aire 11, y tubo de bolas de absorción de solución tampón de fosfato corresponde al aparato 15 de desulfuración en húmedo.

Para el catalizador de desnitración del Ejemplo Práctico 1, se colocaron 1,900 g de óxido de titanio (área superficial específica: 290 m²/g), 107 g de molibdato de amonio, 42,5 g de metavanadato de amonio, 404 g de sol de sílice y 50 g de agua, en un amasador y se amasaron durante 60 minutos. Posteriormente, se amasó la mezcla durante 30 minutos, al tiempo que se añadieron gradualmente 151 g de fibra cerámica basada en sílice y alúmina, obteniéndose de este modo una pasta de catalizador de 27 % de contenido de agua. Se colocó la pasta de catalizador en un material de base de 0,7 mm de espesor formado por medio de procesado de una placa de acero SUS 430 de 0,2 mm de espesor para dar lugar a un listón metálico. Se mantuvo el material de base sobre el cual se colocó la pasta de catalizador entre dos láminas de polietileno y se ensartó a través de un par de rodillos de presión, de manera que la pasta de catalizador llenó las mallas del material de base. Se secó al aire este material de base, y posteriormente se calcinó a 500 °C durante dos horas para obtener un catalizador de desnitración. La composición de este catalizador de desnitración fue de Ti/Mo/V = 93/5/2 en proporción atómica. Se introdujeron tres láminas de este catalizador de desnitración formadas cortando el catalizador con un tamaño de 20 mm x 100 mm, en el interior del tubo de reacción de cuarzo. En las condiciones que se muestran en la Figura 3, se absorbió el gas de escape en este catalizador de desnitración a una velocidad de 1 litro/minuto, para provocar una reacción de reducción de óxidos de nitrógeno y una reacción de oxidación entre mercurio y ácido clorhídrico. Se definió el catalizador de desnitración obtenido como en el Ejemplo Práctico 1. Además, se definió, como en el Ejemplo Comparativo 1, un catalizador de desnitración sobre el cual se absorbió un gas de escape que no contenía amoníaco en una composición de gas que se muestra en la Figura 3, en las mismas condiciones que en el Ejemplo Práctico 1. Nótese que se analizó el mercurio de acuerdo con un procedimiento de análisis que cumplía JIS K-0222 por medio de lavado del tubo de cuarzo con una solución de permanganato potásico y recuperando el mercurio precipitado. Además, se analizó una solución de tampón de fosfato tras el flujo de un gas de escape, de acuerdo con el procedimiento de análisis que cumplía JIS K-0222, para detectar mercurio.

La Figura 4 muestra los resultados obtenidos para el Ejemplo Práctico 1 y el Ejemplo Comparativo 1. Se entiende que, como se muestra en la figura, la cantidad precipitada de mercurio es mayor en el Ejemplo Práctico 1, en el que el amoníaco sin reaccionar permanece como en el Ejemplo Comparativo 1. Es decir, debido a que el mercurio precipitado en el tubo de cuarzo corresponde a cloruro de mercurio monovalente de baja presión de vapor saturada, se puede decir que el cloruro de mercurio monovalente se produjo en grandes cantidades en el Ejemplo Práctico 1.

Por el contrario, la cantidad de mercurio precipitado en el tubo de cuarzo es pequeña en el Ejemplo Comparativo 1 en el cual no se añadió amoníaco. De este modo, se puede decir que el cloruro de mercurio monovalente apenas se produjo. Debido a que la cantidad producida de cloruro de mercurio monovalente es grande en el Ejemplo Práctico 1, se puede precipitar mercurio en forma de sólido incluso a temperaturas elevadas. De este modo, se puede retirar mercurio en grandes cantidades por medio del aparato de recogida de polvo. Por el contrario, el mercurio apenas se precipita en el Ejemplo Comparativo 1, pero se absorbe en grandes cantidades en la solución de tampón de fosfato que corresponde a la solución de absorción del aparato de desulfuración en húmedo. Por consiguiente, si se aplica el ejemplo comparativo 1 a un aparato actual, se reducen los cloruros de mercurio hasta mercurio metálico. De este modo, se puede decir que el ejemplo comparativo 1 tiene una tasa de retirada de mercurio baja.

A continuación, se describen los Ejemplos Prácticos 2 a 5. Los Ejemplos Prácticos 2 a 5 difieren del Ejemplo Práctico 1 en la composición de un catalizador de desnitración y en la cantidad de aditivo de amoníaco. El resto de la configuración es la misma que en el Ejemplo Práctico 1, y por tanto, no se describe de nuevo en la presente memoria.

Para los catalizadores de desnitración del Ejemplo Práctico 2 a 5, se colocaron 900 g de óxido de titanio (área superficial específica: 290 m²/g), 107 g de molibdato de amonio, 28,3 g de metavanadato de amonio, 68,3 g de ácido fosfórico de 85 %, 404 g de sol de sílice y 50 g de agua en un amasador y se amasaron durante 60 minutos. Posteriormente, se amasó la mezcla durante 30 minutos, al tiempo que se añadieron gradualmente 151 g de fibra cerámica basada en sílice y alúmina, obteniéndose de este modo una pasta de catalizador de un 27 % de contenido de agua. Se colocó la pasta de catalizador en un material de base de 0,7 mm de espesor por medio de procesado de una placa de acero de SUS 430 de 0,2 mm de espesor para dar lugar a un listón metálico. Se mantuvo el material de base sobre el cual se colocó la pasta de catalizador entre dos láminas de polietileno y se ensartó a través de un par de rodillos de presión, de manera que la pasta de catalizador llenó las mallas del material de base. Se secó al aire el material de base, y posteriormente se calcinó a 500 °C durante dos horas para obtener un catalizador de desnitración. La composición de este catalizador de desnitración fue de Ti/Mo/V = 93/5/2 y P/(Mo+V) = 0,5 de proporción atómica. Se introdujo un gas de escape ácido en este catalizador de desnitración, al tiempo que se variaba la proporción de amoníaco/óxido de nitrógeno del gas de escape entre una pluralidad de proporciones. Se ajustó el Ejemplo Práctico 2 hasta una proporción de amoníaco/óxido de nitrógeno de 1,2, se ajustó el Ejemplo Práctico 3 hasta una proporción de amoníaco/óxido de nitrógeno de 1,1, se ajustó el Ejemplo Práctico 4 hasta una proporción de amoníaco/óxido de nitrógeno de 1,0 y se ajustó el Ejemplo Práctico 5 hasta una proporción de amoníaco/óxido de nitrógeno de 0,9. Además, se ajustó el Ejemplo Comparativo 2 hasta una proporción de amoníaco/óxido de nitrógeno de 0,5.

La Figura 5 muestra los resultados obtenidos para los Ejemplos Prácticos 2 y 5 y el Ejemplo Comparativo 2. Se entiende que tal y como se muestra en la figura, la cantidad de mercurio precipitado en el tubo de cuarzo aumenta a medida que aumenta la cantidad de amoníaco del gas de escape liberado a partir del catalizador de desnitración. Es decir, si aumenta el amoníaco sin reaccionar debido a la reacción de reducción de óxidos de nitrógeno, aumenta la cantidad precipitada de mercurio. Es decir, se puede afirmar que se produjo cloruro de mercurio monovalente en cantidades grandes. Por el contrario, la concentración de amoníaco sin reaccionar no es más elevada que 2 ppm del Ejemplo Comparativo 2, y la cantidad precipitada de mercurio es pequeña. De este modo, se considera que se ha producido, en cantidades mayores, cloruro de mercurio divalente que tiene una presión de vapor más elevada que el cloruro de mercurio monovalente.

Además, la cantidad precipitada de mercurio se correlaciona con la cantidad de amoníaco sin reaccionar. Por consiguiente, se puede mejorar la tasa de retirada de mercurio aumentando el amoníaco sin reaccionar. Nótese que se precipitó una gran cantidad de mercurio también en el Ejemplo Práctico 5. Por consiguiente, se puede producir cloruro de mercurio monovalente en grandes cantidades controlando la cantidad de aditivo de amoníaco, de manera que la concentración de amoníaco sin reaccionar sea de 5 ppm o más. De este modo, se puede recoger el mercurio y se puede retirar por medio del aparato de recogida de polvo.

Listado de Símbolos de Referencia

- 3 Medio de adición de agente reductor
- 5 Medio de control
- 50 7 Aparato de desnitración
- 9 Catalizador de desnitración
- 11 Pre calentador de aire
- 13 Colector de polvo eléctrico
- 15 Aparato de desulfuración en húmedo

55

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para retirar mercurio de un gas de escape de combustión, que comprende:

5 inyectar amoníaco o urea como agente reductor en el interior de un gas de escape de combustión que contiene óxidos de nitrógeno, dióxido de azufre, mercurio metálico y haluros de hidrógeno, y posteriormente introducir el gas de escape de combustión en un aparato de desnitración lleno con un catalizador de desnitración para provocar la reacción de desnitración y oxidar el mercurio metálico para producir un haluro de mercurio; e introducir el gas de escape de combustión a través de un precalentador de aire y un colector de polvo eléctrico hasta un aparato de desulfuración en húmedo, retirando de este modo el dióxido de azufre y el haluro de mercurio,
10 en el que la concentración de amoníaco del gas de escape de combustión en una salida del aparato de desnitración se mantiene en 5 ppm o más, y el haluro de mercurio se adsorbe o precipita sobre la ceniza de combustión y se recoge por medio del colector de polvo eléctrico para descargar el haluro de mercurio fuera de un sistema.

15 2. El procedimiento para retirar mercurio de un gas de escape de combustión de acuerdo con la reivindicación 1, en el que se controla una cantidad de amoníaco o urea a inyectar en el interior del gas de escape de combustión, de manera que la proporción de amoníaco/óxido de nitrógeno sea de 1 o más o la proporción de urea x 2 /óxido de nitrógeno sea de 1 o más.

3. Un aparato de purificación de gas de escape de combustión para llevar a cabo un procedimiento para retirar mercurio de un gas de escape de combustión de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, que comprende:

20 un aparato de desnitración;
un precalentador de aire;
un colector de polvo eléctrico;
un aparato de desulfuración en húmedo,
una unidad de medición configurada para medir una concentración de amoníaco del gas de escape de
25 combustión en una salida del aparato de desnitración; y
una unidad de control configurada para controlar la cantidad inyectada de amoníaco o urea en una entrada del aparato de desnitración de acuerdo con una señal procedente de la unidad de medición.

FIG. 1

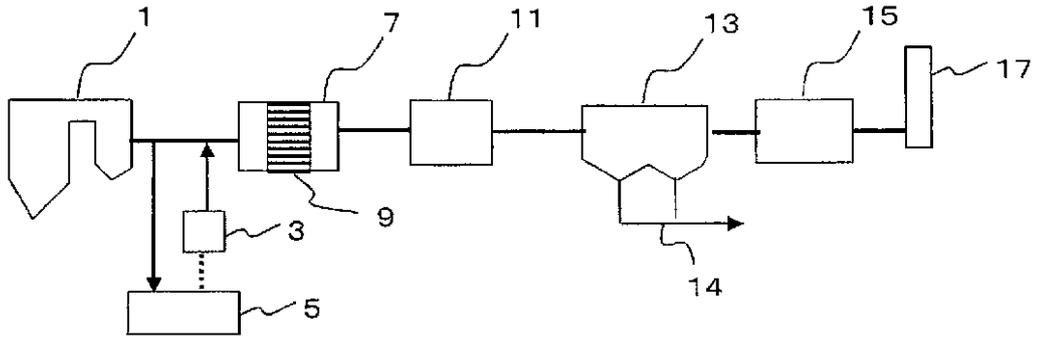


FIG. 2

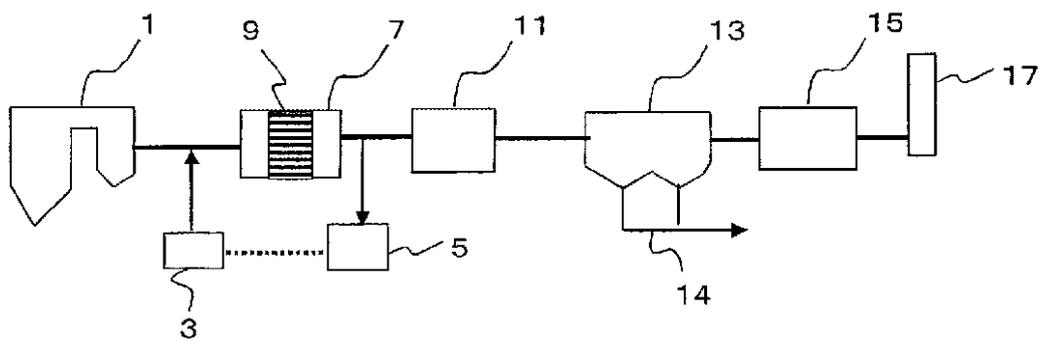


FIG. 3

ARTÍCULO	VALOR
1. COMPOSICIÓN DE GAS	
NO _x	300 ppm
NH ₃	360 ppm
SO ₂	1000 ppm
O ₂	3 %
CO ₂	12 %
H ₂ O	12 %
Hg	10 ng / litro
HCl	30 ppm
2. CAUDAL DE GAS	3 litros/min
3. TEMPERATURA	150 °C
4. CANTIDAD INTRODUCIDA DE CATALIZADOR	TRES láminas de 20 mm de ancho x 100 mm (LONGITUD TOTAL)

FIG. 4

	SALIDA DEL NH ₃ DEL CATALIZADOR (ppm)	Hg PRECIPITADO EN EL TUBO DE CUARZO (ng)	Hg EN LA SOLUCIÓN ABSORBENTE (Hg GASEOSO)
EJEMPLO PRÁCTICO 1	61	15,3	1,2
EJEMPLO COMPARATIVO 1	0	0,25	17,2

FIG. 5

	SALIDA DEL NH ₃ DEL CATALIZADOR (ppm)	Hg PRECIPITADO EN EL TUBO DE CUARZO (ng)	Hg EN LA SOLUCIÓN ABSORBENTE (Hg GASEOSO)
EJEMPLO PRÁCTICO 2	65	14,1	1,9
EJEMPLO PRÁCTICO 3	32	14	2,1
EJEMPLO PRÁCTICO 4	7	12,8	4,6
EJEMPLO PRÁCTICO 5	5	9,3	7,8
EJEMPLO COMPARATIVO 2	2 O MENOS	1,2	16,8