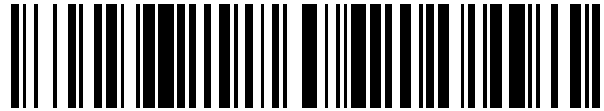


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 471 882**

51 Int. Cl.:

B01D 53/50 (2006.01)

B01D 53/62 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.05.2011 E 11720737 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.03.2014 EP 2566603**

54 Título: **Procedimiento para la eliminación catalítica de dióxido de carbono y dióxido de azufre de gases de escape**

30 Prioridad:

07.05.2010 LU 91685

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

27.06.2014

73 Titular/es:

**CPPE CARBON PROCESS&PLANT
ENGINEERING S.A. (100.0%)
Rue de la Cimenterie
1337 Luxembourg-Dommeldange, LU**

72 Inventor/es:

STRICKROTH, ALAIN

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 471 882 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 eliminación catalítica de dióxido de carbono y dióxido de azufre de gases de escape.

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere de forma generalizada a un procedimiento para la eliminación catalítica de dióxido de carbono y dióxido de azufre de gases de escape.

10 **Estado de la técnica**

Las discusiones acerca del cambio climático han dejado claro para la humanidad que los recursos disponibles están limitados y que las sustancias nocivas producidas por las actividades humanas impactan considerablemente sobre el medio ambiente y cambian el clima de forma permanente. Después de que en los años setenta del siglo veinte las emisiones de azufre estaban en el centro de la atención, ahora son las emisiones de óxido de carbono que han llegado a ser el tema central. Desde hace unos años, se están buscando intensamente métodos para evitar la formación de este gas o, alternativamente, eliminarlo de la atmósfera. Para este último método, se han propuesto varios procedimientos de unir el óxido de carbono de la atmósfera a sólidos o líquidos y después almacenarlo. Procedimientos de este tipo se conocen por ejemplo del documento WO 20005108297 A, KR 200502862 A, WO 2004098740 A. Se ha intentado también reducir el dióxido de carbono electroquímicamente, para cuyo proceso la energía eléctrica puede obtenerse de forma no contaminante, tal como se ha descrito en el documento JP 4063115 A, a partir de la energía solar.

Sin embargo, dichos procedimientos adolecen del inconveniente de que o bien sólo trasladan el problema o bien son de alto consumo energético.

Objetivo de la invención

Un objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento que elimina el dióxido de carbono de gases de escape.

Descripción general de la invención

Dicho objetivo se consigue según la invención por medio de un procedimiento para la eliminación catalítica de dióxido de carbono y dióxido de azufre de gases de escape en un reactor cargado con un catalizador de carbono activado, caracterizado porque comprende las etapas siguientes:

- saturar el carbono activado con SO₂,
- saturar o saturar parcialmente los gases de escape con agua,
- introducir los gases de escape en el reactor,
- convertir catalíticamente el SO₂ en H₂SO₄ y, en paralelo a dicho proceso, convertir catalíticamente de CO₂ en C y O₂ en el mismo catalizador y/o añadir C a compuestos de azufre,
- lavar catalizador y descargar el H₂SO₄ como líquido y C como sólido y/o unido a compuestos de azufre.

Una ventaja del procedimiento radica en que los productos de reacción H₂SO₄ y C se retiran de la fase gaseosa de los gases de escape y están presentes después del procedimiento como líquido (H₂SO₄) y sólido (C o C en compuestos de azufre), respectivamente, y pueden volver a utilizarse.

El procedimiento permite tratar los gases de escape procedentes de las plantas industriales y que contienen dióxido de carbono y SO₂ y eliminar dichas dos sustancias nocivas simultáneamente y en paralelo, es decir, en un solo procedimiento, enteramente o en la mayor parte de los gases de escape.

En el procedimiento, se convierte por lo menos un 40% del CO₂ contenido en los gases de escape, preferentemente por lo menos un 50%, de forma particularmente preferida un 60% y en particular un 82%.

En relación con la presente invención, por compuestos de carbono-azufre se entienden los compuestos que contienen tanto azufre como carbono, independientemente de su número, de su nivel de oxidación y de la presencia de otros elementos.

En relación con la presente invención, por saturación del carbono activado con SO₂/SO₃ se entiende que el catalizador de carbono activado dispone de una cantidad suficiente de energía de conversión exotérmica formada por la conversión de SO₂/SO₃/H₂SO₄ para empezar a continuación con la conversión de CO₂. Esto corresponde, tal

como se puede apreciar por nuestros experimentos, a un orden de tamaño comprendido entre 20 y 50 kg de SO_2/m^3 de catalizador.

5 En relación con la presente invención, por el término saturación de los gases de escape con agua se entiende la introducción de gotitas finas de agua en el gas de combustión, lo cual provoca un descenso de la temperatura y un incremento del contenido de agua hasta una humedad relativa de un 100%, como máximo, en el gas de combustión. Dicha saturación de los gases de escape con agua se realiza preferentemente en un refrigerador de enfriamiento rápido o un refrigerador de inyección. El valor pH de dicha agua puede ser neutro, básico o ácido. Preferentemente, el valor pH del agua utilizada para la saturación de los gases de escape está comprendido entre 3 y 11 y, de forma particularmente preferida, entre 5 y 9.

15 Dicho procedimiento presenta una cierta semejanza al procedimiento denominado SULFACID, en el que SO_2 se convierte sobre un catalizador de carbono activo en H_2SO_4 . Sin embargo, en este último procedimiento, el dióxido de carbono no se convierte en carbono y oxígeno o en compuestos de azufre-carbono, puesto que en dicho procedimiento la energía exotérmica producida en la conversión de SO_2 a H_2SO_4 pasando por SO_3 se trasfiere casi completamente a la envoltura acuosa del lecho de catalizador.

20 Los experimentos que han dado lugar a esta invención en conexión con la investigación han demostrado que en todos los procedimientos convencionales posibles del procedimiento SULFACID no se ha detectado separación alguna de CO_2 , ni en los experimentos ni en las aplicaciones industriales, puesto que en este caso la energía exotérmica producida en la reacción de SO_2 a H_2SO_4 pasando por SO_3 se trasfiere a la envoltura acuosa del lecho para producir de esta forma el ácido H_2SO_4 citado anteriormente.

25 Preferentemente, los gases de escape tratados son gases en los que la relación entre CO_2 y SO_2 está comprendida entre 0,25 mol/mol y 0,58 mol/mol. Naturalmente, también es posible tratar gases de escape en los que la relación de las dos sustancias nocivas está fuera de dicho intervalo. Sin embargo, en este caso la sustancia nociva que está por encima del límite citado anteriormente no se elimina completamente, sino sólo en parte de los gases de escape.

30 Las temperaturas de entrada de los gases de escape están comprendidas preferentemente entre temperatura ambiente y 150°C . Temperaturas más altas en funcionamiento permanente podrían dañar el catalizador permanentemente.

35 El contenido de oxígeno no es crítico de por sí, pero idóneamente debería ser de por lo menos un 5 % en volumen. Preferentemente, el contenido de O_2 debería ser 8 veces más alto que el contenido de SO_2 .

40 La saturación de los gases de escape con agua puede llevarse a cabo simplemente por enfriamiento rápido o por medio de otro método. Naturalmente, es recomendable que los gases de escape contengan la mínima cantidad posible de sólidos, polvos y similares, para impedir un envenenamiento y obturación del catalizador. Dicho despolvoreamiento de los gases de escape se consigue por medio de instalaciones de filtración convencionales, antes de que los gases se pasen a continuación a la unidad de enfriamiento rápido.

45 El factor de limpieza del catalizador para el SO_2 de los gases de gases está comprendido preferentemente entre 0,4 y 0,6. Conforme a esto, la cantidad de SO_2 convertido en H_2SO_4 pasando por SO_3 está comprendida entre un 40% y un 60%, mientras que el resto del SO_2/SO_3 reacciona para dar compuestos de azufre-carbono o se trasfiere al aire de escape en forma de SO_2/SO_3 . Ejemplo: Una separación al 100% del SO_2 en el proceso de CO_2 corresponde a una conversión comprendida entre un 40 y un 60% en H_2SO_4 así como a una conversión comprendida entre un 40 y un 60% en compuestos de azufre-carbono (por tanto, en caso de sobrecarga con SO_2/SO_3 no se realiza una conversión comprendida entre un 40 y un 60% en H_2SO_4 , en cuyo caso el exceso se trasfiere al aire de escape en forma de SO_2/SO_3 – en este caso, se reduce también la separación de CO_2 o la misma colapsa por completo). En el proceso SULFACID, una separación al 100% de SO_2 dará lugar a una conversión comprendida entre un 70 y un 90% en H_2SO_4 así como a una liberación comprendida entre un 30 y un 10% de SO_2/SO_3 al aire de escape. En caso de sobrecarga con SO_2/SO_3 en el proceso SULFACID la conversión comprendida entre un 70 y un 90% en H_2SO_4 no se aumentará, sino que el exceso de SO_2/SO_3 también entrará otra vez en el aire de escape.

55 Por consiguiente, en el procedimiento según la invención a altas corrientes volumétricas y/o altas concentraciones de $\text{SO}_2/\text{SO}_3/\text{CO}_2$ una pluralidad de reactores pueden conectarse en paralelo o en serie para alcanzar los valores requeridos.

60 Breve descripción de las figuras

Detalles y ventajas adicionales de la invención pueden apreciarse por la siguiente descripción detallada de una forma de realización de la invención a base de la figura 1 adjunta, en la que muestran:

65 La figura 1 una representación esquemática del montaje experimental,

La figura 2 una representación gráfica de los valores medidos en el experimento 1 del contenido de SO₂ de los gases de escape en la entrada o salida del reactor,

5 La figura 3 una representación gráfica de los valores medidos en el experimento 1 del contenido de CO₂ de los gases de escape en la entrada o salida del reactor,

La figura 4 una representación gráfica de los valores medidos en el experimento 2 del contenido de SO₂ de los gases de escape en la entrada o salida del reactor,

10 La figura 5 una representación gráfica de los valores medidos en el experimento 2 del contenido de CO₂ de los gases de escape en la entrada o salida del reactor.

Descripción de una forma de realización de la invención

15 El montaje experimental mostrado en la figura 1 para ilustrar la invención comprende un reactor experimental 10 en cuya parte inferior 12 se introduce un gas experimental y en cuya parte superior 14 se inyecta agua.

20 El gas experimental utilizado para simular los gases de escape consiste de aire ambiente calentado en un calentador 16 a aproximadamente 80°C al que se adiciona a continuación de forma dosificada SO₂ de un primer cilindro presurizado 18 y CO₂ de un segundo cilindro presurizado 20 a través de válvulas adecuadas 22, 24. Un primer aparato de medición 26 analiza la composición (contenido de SO₂, contenido de CO₂, contenido de O₂), la temperatura, la cantidad de flujo y la velocidad de flujo del gas experimental.

25 A continuación, el gas experimental se enfría en un refrigerador de enfriamiento rápido 28 por evaporación del agua a la temperatura de saturación. El gas experimental es aspirado por un compresor de gases de escape 30 y trasferido al reactor experimental 10 pasando por el refrigerador de enfriamiento rápido 28. Un separador de gotas en la salida del refrigerador de enfriamiento rápido 28 asegura la separación por proyección.

30 El gas experimental pasa por el reactor experimental 10 y el catalizador de carbono activado 32 contenido en el mismo de abajo a arriba y, después de salir del reactor experimental 10, se ensaya en un segundo aparato de medición 34 con relación a los mismos parámetros que en el primer aparato de medición 26, es decir, la composición (contenido de SO₂, contenido de CO₂, contenido de O₂), la temperatura, la cantidad de flujo y la velocidad de flujo del gas experimental y a continuación se pasa a la atmósfera.

35 El agua requerida en el proceso es pasada desde un depósito 36, pasando por un aparato de dosificación 38 donde se mide la velocidad de flujo y una bomba 40, a la parte superior 14 del reactor experimental 10, donde el agua fluye por el catalizador de carbono activado 32 en contracorriente, relativo al gas experimental. El agua requerida para el refrigerador de enfriamiento rápido 28 procede directamente del suministro de agua y circula en un circuito.

40 Alternativamente, el agua requerida en el proceso puede ser conducida por el reactor también en cocorriente, es decir, en el mismo sentido que el gas experimental. Si se selecciona un procedimiento en contracorriente o en cocorriente dependerá, por ejemplo, de la situación local.

45 En el catalizador de carbono activado, que no es impregnado adicionalmente con metales, el SO₂ se convierte catalíticamente en SO₃ y a continuación, en caso de adicionar agua, en ácido sulfúrico. Las guarniciones utilizadas, que se encuentran por debajo del tamiz molecular y sirven para la distribución del gas, pueden estar dotadas. El ácido sulfúrico formado y el carbono o los compuestos de azufre-carbono se separan por lavado del catalizador de carbono activado por proyección cíclica con agua en función del volumen del catalizador y de la concentración de SO₂/SO₃, en contracorriente, relativo al gas. En caso de la instalación piloto, la humectación se llevó a cabo con una cantidad de agua comprendida entre 2 y 15 l/hora 1 a 4 veces/hora. La cantidad de agua requerida depende de la concentración deseada de ácido sulfúrico, la cual estará comprendida, sin embargo, entre un 5 y un 25% en peso. En la parte inferior 12 del reactor experimental 10, el agua junto con la solución de ácido sulfúrico acuosa formada en el proceso y el carbono o los compuestos de azufre-carbono suspendidos en la misma se recogen en un recipiente 42, y el contenido de ácido se determina por medio de un instrumento de medición 44. A continuación, la solución de ácido sulfúrico se elimina por bombeo por medio de una bomba 46, y la cantidad de flujo se determina con otro aparato de medición 48.

60 En la instalación descrita, el dióxido de azufre de los gases de escape se convierte catalíticamente en las partículas de catalizador húmedas en SO₃ y a continuación en ácido sulfúrico y simultáneamente o en paralelo el dióxido de carbono se disocia en carbono y oxígeno. Sin embargo, una parte del carbono se adiciona también a compuestos de azufre.

El procedimiento se ensayó con éxito en las siguientes condiciones:

65 • Saturación de los gases de escape con agua antes de su entrada en el reactor por enfriamiento rápido.

- Contenido de SO₂ de los gases de escape entre 300 ppm y 6000 ppm. Hay que tener en cuenta que en el caso idóneo y en modo continuo sólo 174 a 3480 ppm de este SO₂ pueden convertirse durante la conversión de CO₂. En este caso, el exceso de SO₂ se utiliza para la formación del ácido H₂SO₄ o se trasfiere a la atmósfera en forma de SO₂/SO₃.

5

- Contenido de CO₂ de los gases de combustión entre un 0,1% en volumen (1000 ppm) y un 15% en volumen (150000 ppm).

10

- Temperatura del gas comprendida entre 10 y 80°C.

- Contenido de O₂ aproximadamente un 20% en volumen.

- Saturación con agua y enfriamiento de los gases de escape por enfriamiento rápido.

15

- Los catalizadores ensayados fueron suministrados por la empresa NORIT Nederland B.V. de Postbus 105 NL-3800 AC Amersfoort bajos los nombres Norit_PK1-3, Norit_PK_2-4 y Norit_PK_3-5.

20

Dichos catalizadores son granulados de carbono activado con una granulometría comprendida entre 1 y 3 mm, 2 y 4 mm y 3 y 5 mm y preparados por activación con vapor. Las siguientes propiedades generales fueron aseguradas por el fabricante: índice de yodo 800; adsorción en azul de metileno 11 g/100 g; área superficial específica (B.E.T.) 875 m²/g; densidad a granel 260 kg/m³; densidad tras retrolavado 230 kg/m³; grado de uniformidad 1,3 – contenido de ceniza 7% en peso; pH alcalino; humedad (envasado) 2% en peso.

25

En los experimentos, se utilizaron equipos de análisis de gases de combustión de la marca Testo. Los aparatos son de la última generación (año de fabricación 2009) y han sido calibrados por el fabricante. Además, los datos analíticos de dichos aparatos de análisis de gases de combustión se compararon durante los experimentos con mediciones en vía húmeda realizadas en paralelo. Para todas las mediciones, los resultados estaban dentro de las tolerancias de desviación permitidas.

30

El proceso de la reacción de SO₂ para dar H₂SO₄ sobre la superficie del catalizador procede formalmente según la fórmula empírica:



35

Sin querer comprometerse a ninguna teoría, se supone que:

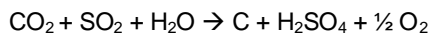
- O₂ y SO₂ migran a los centros activos del catalizador y se convierten allí en SO₃.
- SO₃ sale de los centros activos del catalizador y reacciona con la envoltura acuosa alrededor de las partículas del catalizador para formar H₂SO₄.
- SO₂ reacciona con oxígeno y agua para formar ácido sulfúrico según la ecuación de reacción citada anteriormente,

45

- la molécula CO₂, que presenta aproximadamente el mismo tamaño que una molécula SO₂, se transporta también a los poros de las partículas del catalizador y se disocia por el suministro de la energía de formación o se adsorbe en compuestos de azufre. El ácido sulfúrico concentrado que se forma en la envoltura acuosa alrededor de las partículas adsorbe la parte C de CO₂ y O₂, debido a las altas tensiones superficiales (área de superficie específica). Esto da lugar a los denominados compuestos de carbono-azufre.

50

Entre otras, las siguientes reacciones tienen lugar:



55

$$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{SCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$$

- la parte C presente en un compuesto de azufre está presente dentro del ácido sulfúrico como suspensión,
- los compuestos de carbono formados se descargan del catalizador por lavado con agua en una suspensión con el ácido sulfúrico, en la que el ácido sulfúrico se diluye. Los compuestos de carbono formados precipitan dentro de poco tiempo.

Para el lavado del catalizador, puede utilizarse agua descalcificada o desmineralizada.

65

Sin querer comprometerse a ninguna teoría, se supone que la adsorción de CO₂ tiene lugar aprovechando la energía

térmica producida por la oxidación de SO₂ a SO₃ y/o durante la formación de ácido sulfúrico (SO₃ a H₂SO₄). La energía exotérmica liberada en la oxidación es de ΔHR = - 98,77 kJ/mol, mientras que la formación de ácido sulfúrico produce un ΔHR total = - 132,23 kJ/mol; por tanto, en total está disponible una energía exotérmica de ΔHR = - 231 kJ/mol. La energía de + 394,4 kJ/mol requerida para la conversión de CO₂ puede obtenerse de la reacción exotérmica de SO₂ a SO₃ o de las dos reacciones exotérmicas de SO₂ a SO₃ y a H₂SO₄. Esto significa que está disponible una energía exotérmica entre -98,77 kJ/mol y -231 kJ/mol.

En el caso ideal, es decir, sin pérdidas de energía, es por tanto posible hacer reaccionar 0,25 moles de CO₂ por mol de SO₂ durante la oxidación a SO₃. Sin embargo, si se produce adicionalmente ácido, es posible hacer reaccionar en el caso ideal 0,58 moles de CO₂ por mol de SO₂ o 0,39 kg de CO₂ por kg de SO₂ y producir al mismo tiempo 1,53 kg de H₂SO₄. Sin embargo, hay que tener en cuenta que (pueden) tener lugar o tienen lugar también otras reacciones así como, por ejemplo, la formación descrita anteriormente de compuestos de carbono-azufre.

Las reacciones citadas anteriormente de la separación de CO₂ sólo pueden desarrollarse después de alcanzar un grado de saturación determinado con SO₂ en los poros del catalizador con relación a la formación de ácido sulfúrico. Dicho equilibrio se produce en el reactor después de haberse convertido una cantidad suficiente de SO₂ en SO₃ y haber comenzado la formación de ácido sulfúrico. Un estado de este tipo se obtiene, según el modo de procedimiento (cantidad alimentada de SO₂/SO₃), después de aproximadamente 20 a 100 horas de servicio. Dicho estado no depende del % en peso de la formación de ácido. Por este motivo, este proceso puede desarrollarse también a distintos % en peso de ácido (H₂SO₄). Ejemplo: En una separación al 100% de SO₂ en el proceso de CO₂, esto corresponde a una conversión de un 40 a un 60% de SO₂ en H₂SO₄ así como un 60 a un 40% de SO₂ en compuestos de carbono-azufre.

Experimento 1

Los experimentos se llevaron a cabo en las siguientes condiciones:

Flujo volumétrico de gas crudo	min. max.	200 300	m ³ /h m ³ /h
Contenido de CO ₂ (entrada)	min. max.	0,20 1,50	% en volumen % en volumen
Contenido de SO ₂ (entrada)	min. max.	300 4500	ppm ppm
Temperatura gas de escape	min. max.	10 12	°C °C
Temperatura del punto de rocío	saturado		
Contenido de O ₂		> 20	% en volumen

El reactor está realizado en plástico reforzado con fibra de vidrio, presenta un volumen de aprox. 2 m³ y se ha llenado con 1 m³ de un catalizador de carbono activado del tipo Norit_PK_2-4.

En una primera fase, la instalación experimental se hizo funcionar aprox. 50 horas con la adición de SO₂ procedente de cilindros de gas, alimentándose una cantidad comprendida entre 3000 y 4000 ppm de SO₂. En total, el reactor se cargó con aprox. 45 kg de SO₂ (aprox. 45 kg de SO₂/m³ de catalizador). Según dicha prueba, la alimentación de agua se llevó a cabo con 2 a 15 l/hora dividida en 1 a 4 porciones/hora. En este proceso, no se alcanzó una concentración de ácido sulfúrico apreciable (un 4 a un 6% en peso) al contrario del proceso SULFACID. Después de aprox. 40 horas (aprox. 36 kg de SO₂/m³ de catalizador) se consiguió la limpieza de CO₂. Los contenidos de SO₂ y de CO₂ de los gases de escape se midieron en la entrada y la salida, respectivamente, tal como se ha representado en la figura 1. Las mediciones se realizaron cada 30 segundos y se han representado gráficamente en las figuras 2 y 3. Las primeras mediciones representadas aquí se realizaron después de la saturación del catalizador, es decir, 40 horas después de la puesta en servicio del reactor. La concentración de CO₂ se variaba varias veces entre un 1,0% en volumen y un 1,55% en volumen, y se halló que los valores de limpieza de CO₂ en promedio eran menos de un 60%. El experimento de prueba transcurrió continuamente durante aprox. 40 minutos. Durante todo este periodo de tiempo, los gases de escape tratados ya no contenían SO₂, tal como puede apreciarse por la figura 3.

Una sobrecarga del catalizador de carbono activado con SO₂ puede tener el resultado que la reacción de CO₂ tiene lugar sólo en parte o no tiene lugar en absoluto. Además, no debería adicionarse demasiada agua al proceso, puesto que en caso contrario la conversión de CO₂ disminuye en favor de una conversión a H₂SO₄ o la descarga de SO₂/SO₃ al aire de escape aumenta. A tal respecto, hay que destacar que en un proceso SULFACID tradicional se adicionan cantidades de agua mucho mayores. Por ejemplo, en un proceso SULFACID comparable se alimentarían regularmente aprox. 8-10 litros cada 15 minutos (32-40 l/hora/m³ de catalizador). En cambio, en el proceso de CO₂ se alimentan 15 litros (normalmente más bien 8 litros), como máximo, cada hora en intervalos irregulares.

Experimento 2

Flujo volumétrico de gas crudo	min. max.	200 300	m ³ /h m ³ /h
Contenido de CO ₂ (entrada)	min. max.	0,30 1,00	% en volumen % en volumen
Contenido de SO ₂ (entrada)	min. max.	300 500	ppm ppm
Temperatura gas de escape	min. max.	70 80	°C °C
Temperatura del punto de rocío	saturado		
Contenido de O ₂		> 20	% en volumen

5 El reactor está realizado en plástico reforzado con fibra de vidrio, presenta un volumen de aprox. 2 m³ y se ha llenado con 0,3 m³ de un catalizador de carbono activado del tipo Norit_PK_2-4.

10 En una primera fase, la instalación experimental se hizo funcionar aprox. 50 horas con la adición de SO₂ procedente de cilindros de gas, alimentándose una cantidad comprendida entre 300 y 500 ppm de SO₂, debido a la menor carga de catalizador. En total, el reactor se cargó con aprox. 15 kg de SO₂ (aprox. 50 kg de SO₂/m³ de catalizador). Según
15 dicha prueba, la alimentación de agua se llevó a cabo de forma anticíclica. Se alimentaron entre 2 y 5 l/hora en 1 a 4 porciones/hora, es decir, 6,6 a 16,6 l/hora/m³ de catalizador. En este proceso, no se alcanzó una concentración de ácido sulfúrico apreciable (un 1 a un 2% en peso) al contrario del proceso SULFACID. La limpieza de CO₂ se consiguió sólo después de aprox. 40 horas (aprox. 40 kg de SO₂/m³ de catalizador). Los contenidos de SO₂ y de CO₂ de los gases de escape se midieron en la entrada y la salida, respectivamente, tal como se ha representado en la figura 1. Las mediciones se realizaron cada 30 segundos y se han representado gráficamente en las figuras 4 y 5. Las primeras mediciones representadas aquí se realizaron después de la saturación del catalizador, es decir, 40 horas después de la puesta en servicio del reactor. La concentración de CO₂ se variaba varias veces entre un 0,8% en volumen y un 0,3% en volumen, y se halló que se consiguieron valores de limpieza de CO₂ de más de un 85%. El experimento de prueba transcurrió continuamente durante aprox. 2 horas. Durante todo este periodo de tiempo, se
20 consiguió simultáneamente una conversión de SO₂ de casi un 100%, tal como puede apreciarse por la figura 3.

25 Los experimentos llevados a cabo en conexión con esta invención han demostrado que se necesita un grado de saturación determinado del catalizador con SO₂ para que empiece la separación de CO₂ (ver los experimentos). Hasta alcanzar dicho grado de saturación, la separación de CO₂ no tiene lugar en absoluto o sólo en parte a una eficacia de separación menor de la del experimento 1. Se supone que la cantidad de O₂ adsorbida en este proceso influencia de forma positiva en la conversión de SO₂/SO₃ en H₂SO₄, de modo que se descarga también una menor cantidad de SO₂/SO₃ del reactor y que posiblemente se pueden separar mayores cantidades de SO₂/SO₃. Al contrario del proceso SULFACID, la energía exotérmica se utiliza para separar CO₂ y no se trasfiere a la envoltura acuosa del lecho.

30 Un criterio importante para poder separar CO₂ es el factor de limpieza del catalizador para SO₂. En el funcionamiento normal continuo para la conversión de SO₂ en H₂SO₄ (en el funcionamiento SULFACID), dicho factor está comprendido entre 0,7 y 0,9. Debido a este hecho, la concentración de ácido obtenida está también comprendida entre un 10 y un 15% en peso. Para la separación de CO₂, el factor de limpieza del catalizador para
35 SO₂ es menor. Los experimentos de prueba han mostrado una conversión de SO₂ en H₂SO₄ entre 0,4 y 0,6, lo que indica que aproximadamente un 40 a un 60% de SO₂ se convierte en H₂SO₄. Esto fue comprobado también por el hecho de que en estos casos la concentración de ácido está comprendida entre un 1 y un 6% en peso.

40 **Explicación de las referencias del reactor experimental 10:**

- 10 Reactor experimental
- 12 Parte inferior
- 14 Parte superior
- 45 16 Unidad de calefacción
- 18, 20 Cilindro presionado
- 22, 24 Válvulas
- 26 Primer aparato de medición
- 28 Aparato de enfriamiento rápido
- 50 30 Compresor de los gases de escape
- 32 Catalizador de carbono activado
- 34 Segundo aparato de medición
- 36 Depósito
- 38 Aparato de dosificación
- 55 40 Bomba

- 42 Recipiente
- 44 Aparato de medición
- 46 Bomba
- 48 Aparato de medición

5

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la eliminación catalítica de dióxido de azufre y dióxido de carbono de gases de escape en un reactor cargado con un catalizador de carbono activado, caracterizado porque comprende las etapas siguientes:
- saturar el carbono activado con SO₂,
 - saturar o saturar parcialmente los gases de escape con agua,

10 • introducir los gases de escape en el reactor,

 - convertir el SO₂ catalíticamente en H₂SO₄ y, en paralelo a dicho proceso, convertir el CO₂ catalíticamente en el mismo catalizador en C y O₂, así como en compuestos de azufre-carbono,

15 • lavar el catalizador y descargar el H₂SO₄ como líquido y el C como sólido y/o unido a compuestos de azufre.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación entre SO₂ y CO₂ en los gases de escape está comprendida entre 0,25 y 0,58 mol/mol.
- 20 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque la temperatura de entrada de los gases de escape está comprendida entre la temperatura ambiente y 150°C.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el contenido de O₂ de los gases de escape es de por lo menos un 5 % en volumen.
- 25 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el contenido de O₂ de los gases de escape es más de 8 veces más alto que el contenido de SO₂.
- 30 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la saturación de los gases de escape con agua tiene lugar por medio de enfriamiento rápido.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se utiliza agua descalcificada o desmineralizada para lavar el catalizador.
- 35 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el lavado del catalizador tiene lugar en cocorriente o en contracorriente con respecto a los gases de escape.
- 40 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el factor de limpieza del catalizador para SO₂ está comprendido entre 0,4 y 0,6.

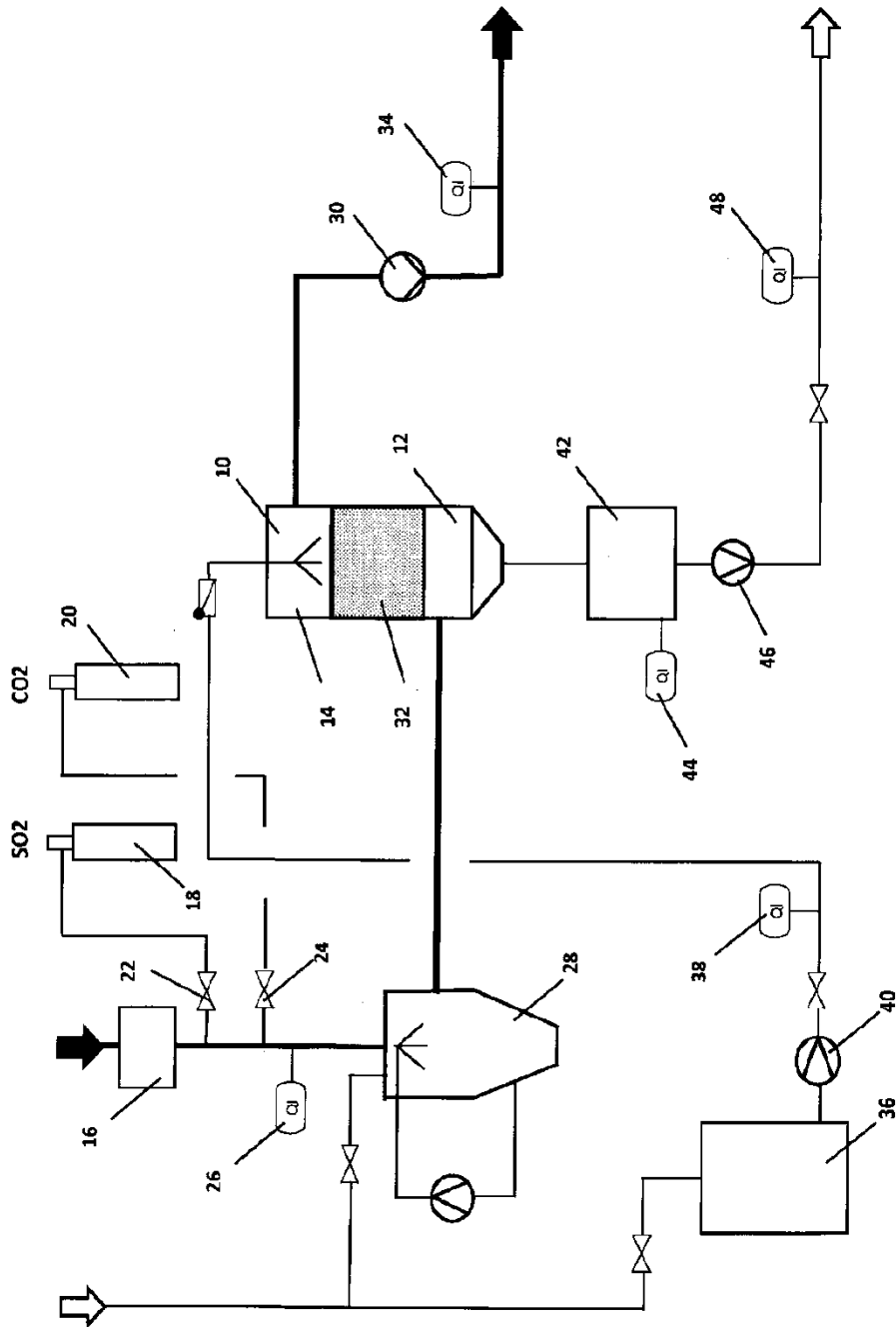


Fig. 1

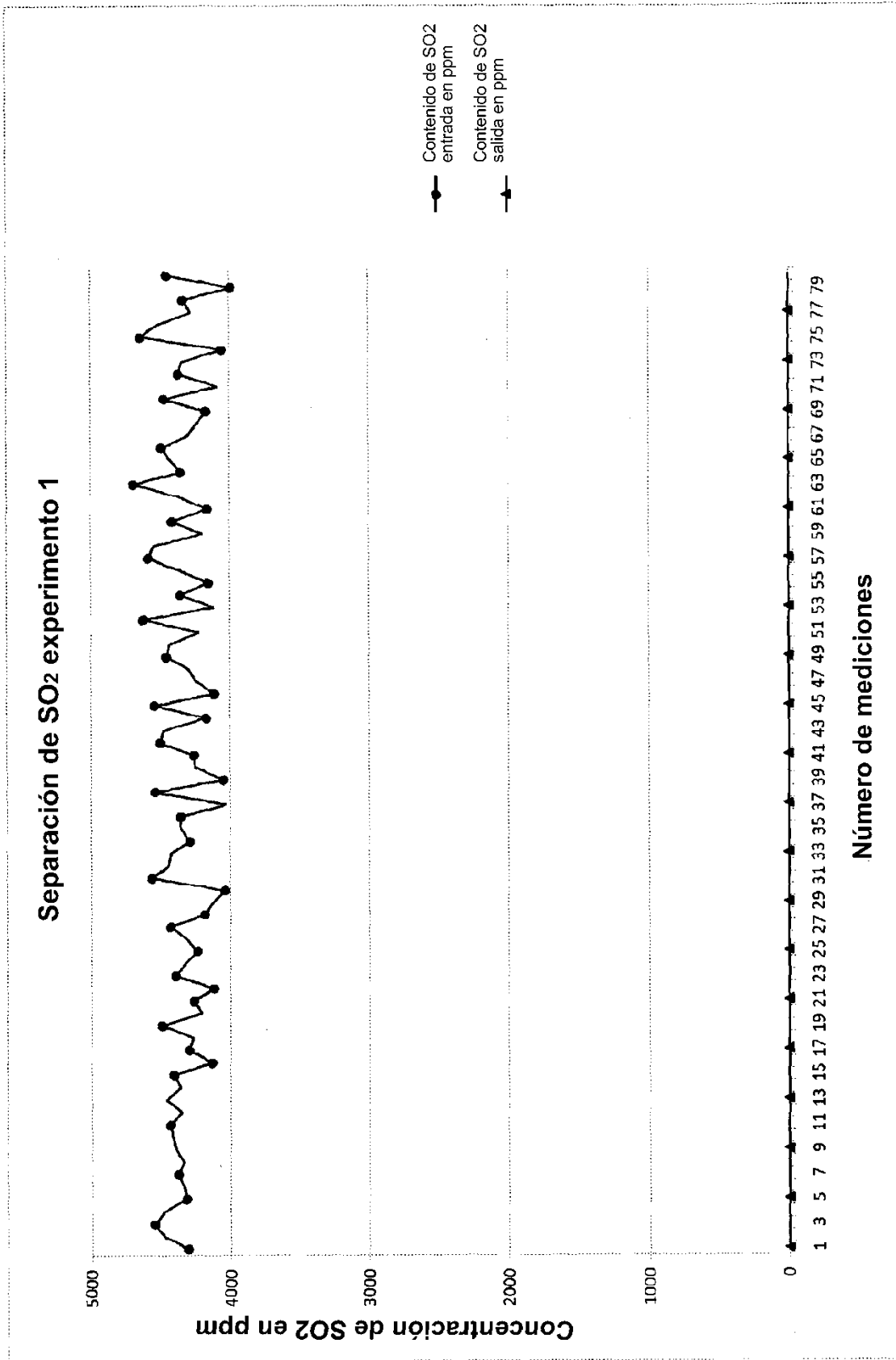


Fig. 2

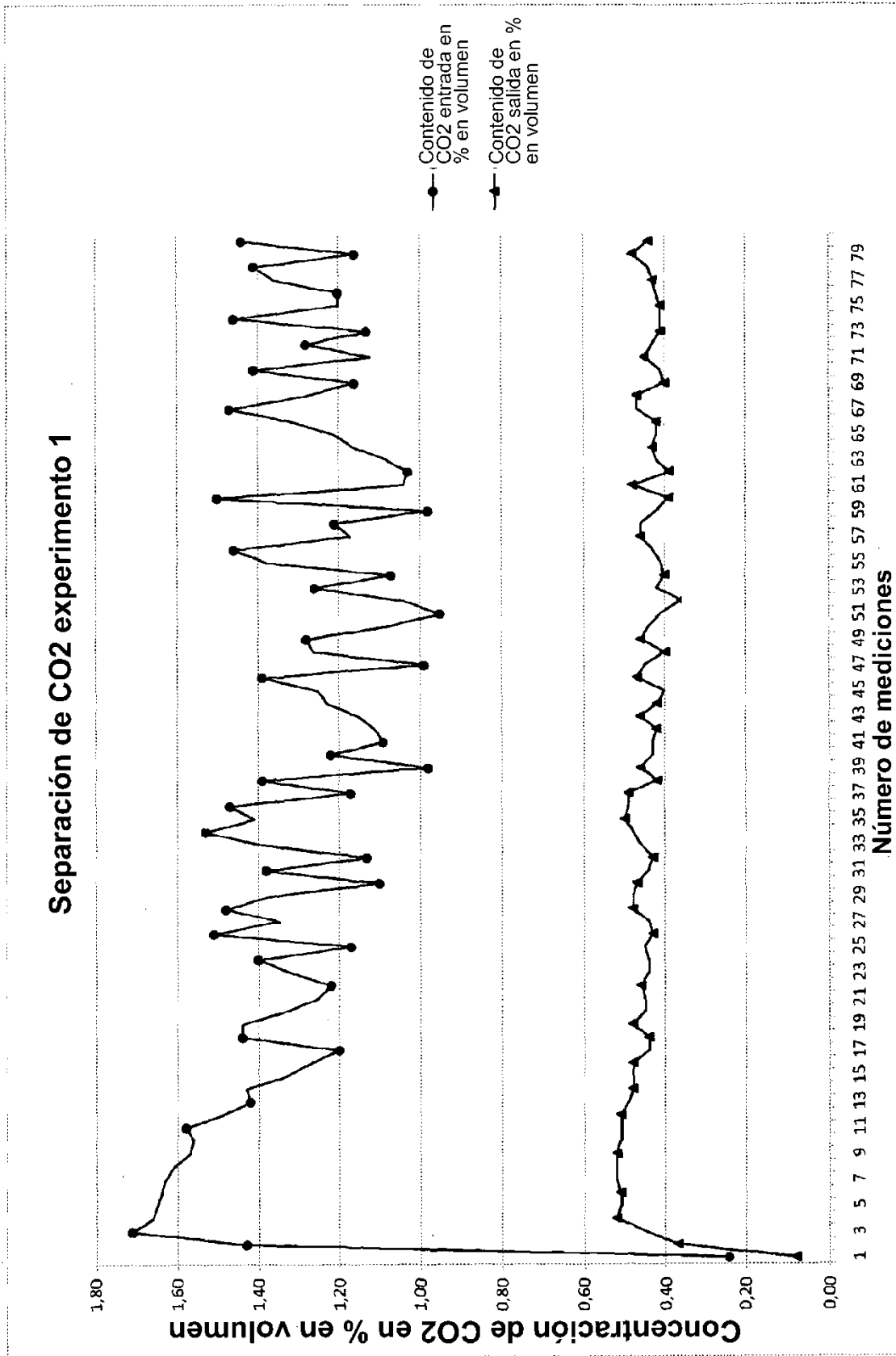


Fig. 3

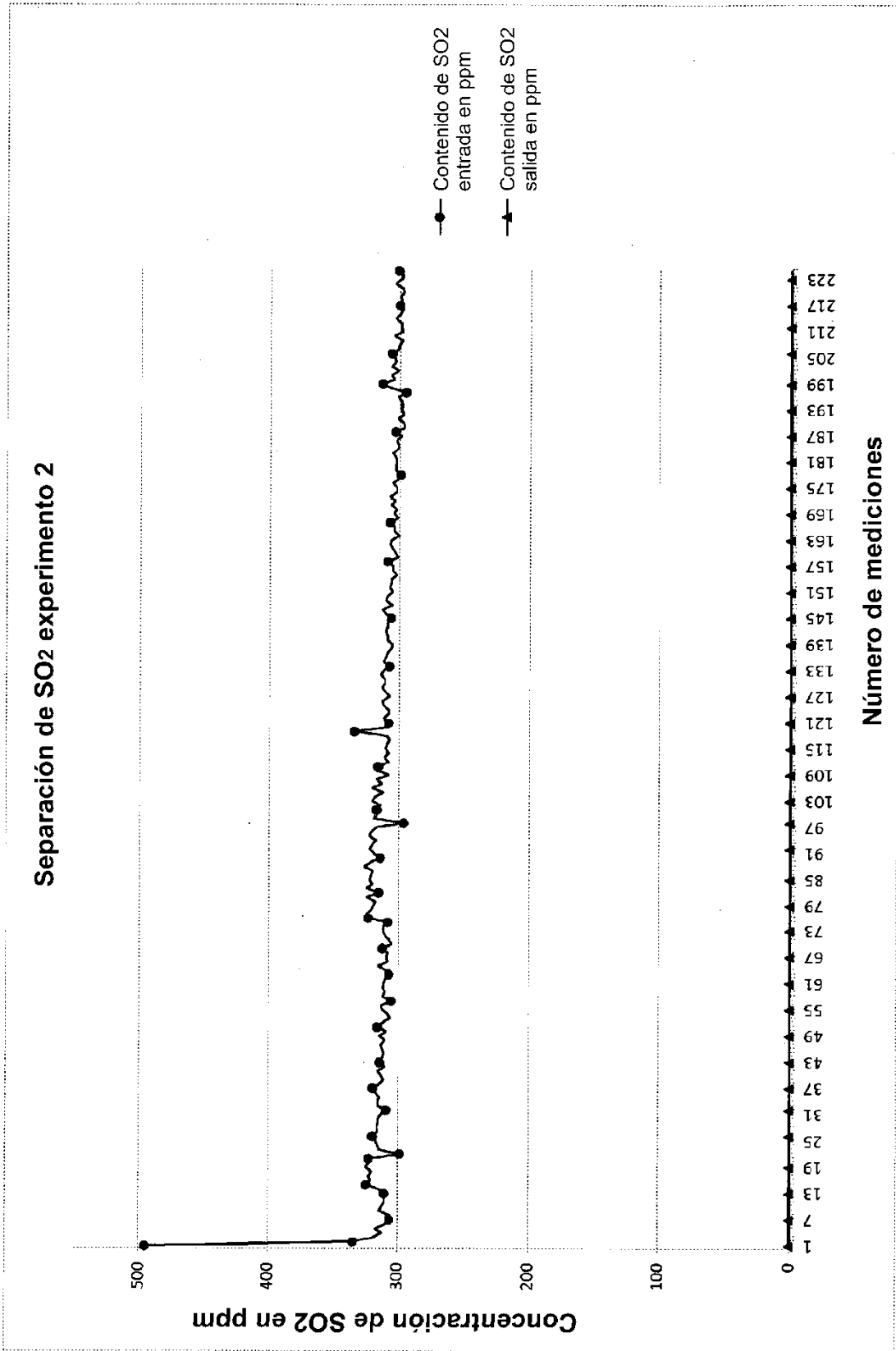


Fig. 4

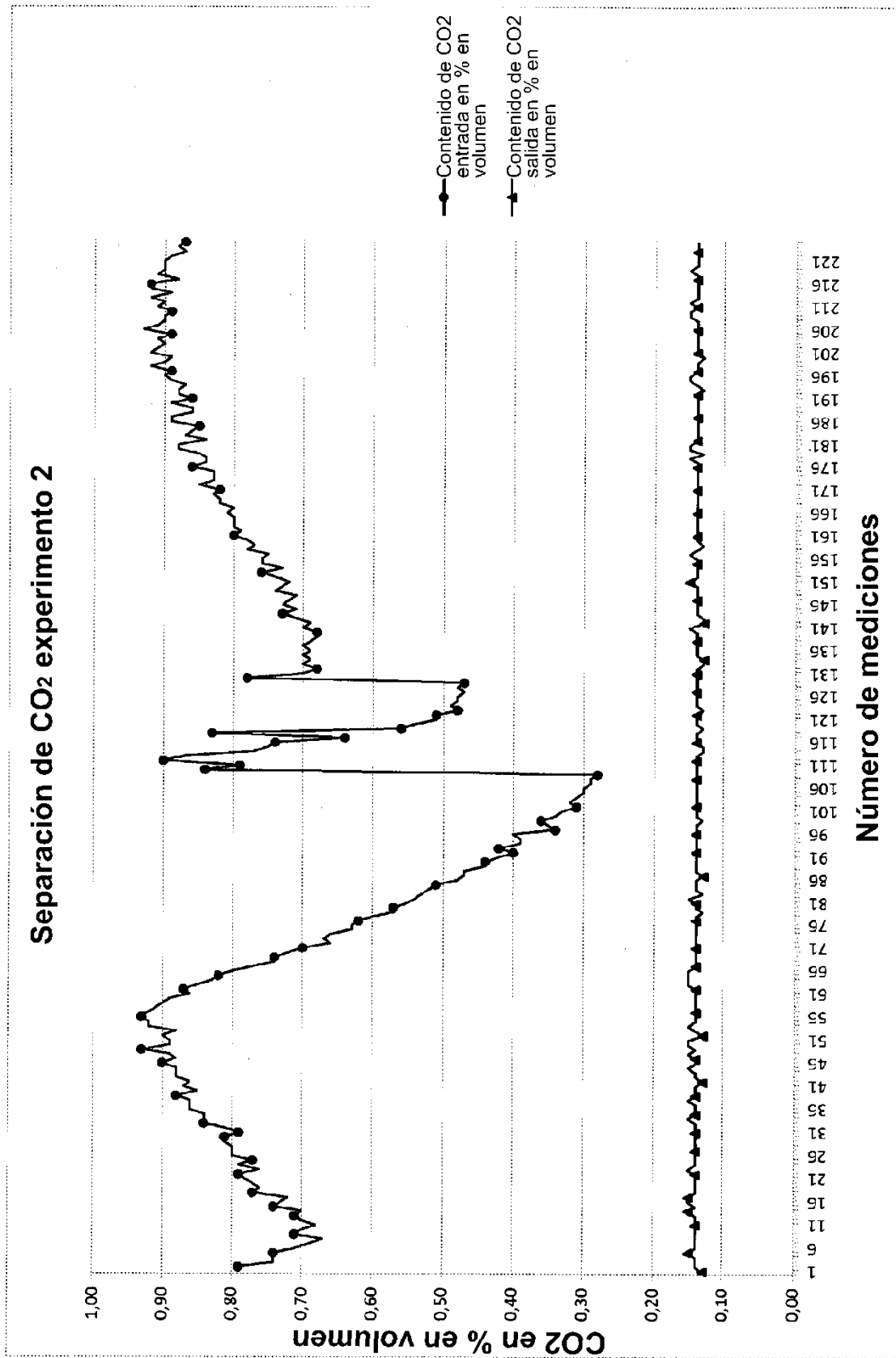


Fig. 5