

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 524 003**

51 Int. Cl.:

B01D 53/34 (2006.01)

B01D 53/70 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.07.2012 E 12178736 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.09.2014 EP 2554242**

54 Título: **Aparato y procedimiento de tratamiento de compuestos haloorganosiliciados procedentes de gases de purga**

30 Prioridad:

05.08.2011 DE 102011080533

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

03.12.2014

73 Titular/es:

**BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH
(100.0%)**

**Alfred-Nobel-Str. 10
40789 Monheim, DE**

72 Inventor/es:

**WESTPHAL, ULRICH;
LEYENDECKERT, THOMAS;
SCHÜTZ, MICHAELA MARIA;
THEIS, MISCHA y
FÖRTSCH, DIETER**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 524 003 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

Aparato y procedimiento de tratamiento de compuestos haloorganosiliciados procedentes de gases de purga

La presente invención se refiere a un aparato novedoso consistente en un regenerador y a un procedimiento ejecutado en aquél para el tratamiento de gases de purga que comprenden impurezas bajo la forma de compuestos haloorganosiliciados.

Son conocidos los procedimientos y los aparatos para la limpieza térmica de gas de purga, en los que los gases de purga son suministrados a una cámara de combustión calentada y oxidizadas en un gas de combustión. Si se utilizan gases de combustión sin contenido en oxígeno, se requiere el suministro de un agente de oxidación adicional (por ejemplo, aire). Dichos aparatos y procedimientos son generalmente designados como limpieza térmica de gases de purga. Sirven para limpiar las descargas térmicas contaminados.

Esta limpieza a menudo comprende la oxidación de sustancias orgánicas en compuestos no tóxicos de dióxido de carbono y vapor de agua de dicho gas de combustión, si una recuperación es imposible o no deseable.

La limpieza puede, en el caso de los compuestos haloorganosiliciados tratados en la presente invención en el gas de purga, comprender también la oxidación de estas sustancias / compuestos en gases de combustión que contienen halógeno que comprenden HCl y Cl₂, HBr y Br₂ y HI e I₂, así como los mencionados compuestos de dióxido de carbono y vapor de agua. El gas formado después de la oxidación es designado como gas de combustión. Los productos de conversión mencionados están, por tanto, presentes en el gas de combustión.

Para la operación económicamente viable de dicho aparato, en la inmensa mayoría de los casos se obtiene la utilización adicional de la entalpía de reacción típicamente liberada por la oxidación, lo que se produce bajo la forma de energía tangible del gas de combustión caliente después de la oxidación. Una posible utilización de aquella es el precalentamiento de los gases de purga destinados a ser tratados con el fin de reducir la necesidad de combustible del procedimiento global.

Pueden conseguirse temperaturas de precalentamiento extremadamente elevadas de las gases de purga y por tanto consumos de combustible bajos mediante lo que se denomina precalentamiento de gases de purga regenerativas en base a los lechos de almacenamiento cíclicamente conmutables.

Esto implica el calentamiento del gas de purga destinado a ser limpiado en un generador caliente, en cuyo curso este último es enfriado. El gas de purga calentado, a continuación entra en una zona de oxidación en la que los elementos constitutivos del gas de purga son oxidados a temperaturas que van típicamente de los 800° C a los 1200° C. El gas de combustión caliente así obtenido es a continuación enfriado por un regenerador en frío, como resultado de lo cual este último es calentado y el gas de combustión es enfriado. Este proceso se invierte periódicamente cambiando la dirección del flujo, de forma que solo los perfiles de la temperatura se modifican en los regeneradores.

Este proceso se designa como proceso RTO (oxidación térmica regenerativa) y planta RTO (cf., por ejemplo, VDI-Richtlinie [directrices de la Asociación de Ingenieros alemanes] 2442: "Abgasreinigung - Verfahren und Technik der thermischen Abgasreinigung" [Limpieza de gases de desecho - Procedimientos de limpieza térmica de gases de desecho], actualizado: marzo 2006).

Numerosos procesos, sin embargo, originan gases de purga que comprenden componentes formadores de polvo, entre otros, por ejemplo, compuestos organosiliciados. En este caso, el uso de las plantas y los procedimientos RTO hasta ahora se han visto comprometidos por el hecho de que la planta resulta cubierta y por tanto bloqueada por los procesos de la oxidación del gas de combustión (predominante SiO₂) formados a partir de compuestos organosiliciados del gas de purga.

Los gases de purga que comprenden compuestos haloorganosiliciados tratados de acuerdo con la presente invención, típicamente provocan, en el curso de la oxidación, la formación de productos de conversión altamente corrosivos en el gas de combustión.

Dichos productos de conversión son, en combinación con el agua producto de la oxidación o vapor de agua (véase *supra*), especialmente HCl cuando el halógeno es cloro y este está presente en el gas de combustión. Los demás productos de conversión del gas de combustión que comprenden el halógeno a partir de compuestos haloorganosiliciados, como por ejemplo HBr y HI, también forman ácidos extremadamente corrosivos (por ejemplo, ácido clorhídrico) en el gas de combustión junto con el vapor de agua producido.

Esto es especialmente cierto cuando, durante el procedimiento, la temperatura del aparato cae por debajo del punto de rocío de los componentes del gas de combustión como resultado del enfriamiento sobre el material de acumulación de calor.

El referido punto de rocío es designado como el punto de rocío ácido dado que se corresponde con el punto de rocío del ácido relevante en cada caso (por ejemplo, ácido clorhídrico diluido a partir de HCl) y es típicamente mucho más

elevado que el punto de rocío del agua sin la presencia de los componentes formadores de ácido. El resultado de ello es que, en el curso del enfriamiento de dichos gases de combustión, se produce la condensación considerablemente antes de lo que pudiera esperarse sin los componentes formadores de ácidos.

5 Si los compuestos haloorganosiliciados del gas de purga comprenden también átomos de sulfuro así como los halógenos mencionados, se produce también la formación de productos de conversión bajo la forma de SO_2 y / o SO_3 en el gas de combustión, los cuales, en combinación con el agua, forman los también extremadamente corrosivos compuestos H_2SO_3 (ácido sulfuroso) y H_2SO_4 (ácido sulfúrico), cuando la temperatura cae por debajo del punto de rocío ácido del gas de combustión que comprende dichos componentes.

10 Los productos de conversión referidos del gas de combustión, en combinación con el vapor de agua, suponen que los aparatos esenciales de dicha planta deben estar compuestos por un material que pueda soportar tanto las temperaturas que se producen en su interior como la corrosión. Sobre todo en el caso de una operación prolongada del procedimiento, este procedimiento, sin embargo, no es viable desde el punto de vista económico.

15 El gas de purga tratado es así una mezcla de sustancias que no es un producto de valor en cuanto tal y, por tanto, no puede justificar la gran inversión que se aplica en el aparato de tratamiento. Por tanto, el aparato debe ser limpiado o sustituido a intervalos regulares si los mencionados bloqueo y corrosión han alcanzado un grado inaceptable.

20 Así mismo, se debe asegurar que -con el fin de evitar la corrosión- la temperatura no descienda por debajo del punto de rocío del gas de combustión en la planta con el fin de al menos reducir al mínimo la corrosión y con ello prolongar el tiempo operativo e incrementar la disponibilidad. Esto, sin embargo, requiere temperaturas de precalentamiento más dilatadas del gas de purga y por tanto costes operativos adicionales elevados para conseguir estas temperaturas de precalentamiento elevadas.

Un componente de importancia de las plantas RTO mencionadas es un intercambiador de calor como aparato para la recuperación de la entalpía de reacción mencionada a partir del flujo de gas de combustión oxidado. El intercambiador de calor de dichos procedimientos / plantas está configurado como un regenerador.

25 Un regenerador es un intercambiador de calor en el que la entrada de energía (térmica) y la salida de energía (térmica) están desajustadas entre sí en términos de tiempo.

30 Con el fin de conseguir dicho desajuste en términos de tiempo, la energía (en dichos regeneradores) es almacenada en un material de acumulación de calor, que es típicamente un sólido con una capacidad de acumulación de calor específica elevada (c_p , expresado en $\text{J} / (\text{kg} \cdot \text{K})$), haciendo contactar un gas (aquí el gas de combustión) a alta temperatura con este material de acumulación de calor, como resultado de lo cual el gas es enfriado y el material de acumulación de calor es calentado en la medida correspondiente.

En una segunda etapa, un gas destinado a ser precalentado (aquí el gas de purga) es a continuación puesto en contacto con el material de acumulación de calor calentado, como resultado de lo cual, el material de acumulación de calor es, a su vez, enfriado, consiguiéndose el deseado precalentamiento del gas.

35 Si el material de acumulación de calor utilizado no ofrece la suficiente elevada capacidad de acumulación de calor específica, esto puede compensarse mediante una masa incrementada en la medida correspondiente del material de acumulación de calor, de forma que exista globalmente una capacidad de acumulación de calor suficientemente elevada. El calor es transferido desde el gas de combustión al material de acumulación de calor y de nuevo al gas de purga a través de la superficie del material de acumulación de calor y, por tanto, típicamente se utilizan formas de acumulación de calor que presenten una relación superficie a volumen elevada. Dichas formas son, por ejemplo, monolitos (por ejemplo panales) o lechos de diversos tipos (por ejemplo, sillas, sillares o bolas Berl). Para los regeneradores de las plantas RTO para el tratamiento de compuestos organosiliciados, son particularmente ventajosos, hasta cierto punto, los embalajes aleatorios con forma de bola debido a que pueden también ser ejecutados en formas de realización en las cuales el material de acumulación de calor se presenta bajo la forma de lechos.

Dichos lechos presentan la ventaja de que pueden ser desplazados dentro del regenerador. Esto facilita el intercambio del material de acumulación de calor.

50 La cantidad de material de acumulación de calor está directamente relacionada con el volumen necesario del regenerador, el cual, a su vez, está directamente relacionado con los costes de capital. Esta no es la única razón por la que dichos regeneradores con lechos en las plantas RTO las cuales, como se expuso anteriormente, no tratan productos de valor, son muy ventajosos desde el punto de vista económico.

55 Así mismo, el material de acumulación de calor, en el caso específico de plantas que tratan los gases de purga que comprenden compuestos haloorganosiliciados relevantes en la presente invención, debido al material cocido expuesto resultante del SiO_2 procedente del gas de combustión, tiene que ser liberado de este material cocido a intervalos regulares con el fin de que el regenerador siga cumpliendo la función deseada.

Este mantenimiento continuado, en el caso de los regeneradores con materiales de acumulación de calor que no sean lechos (por ejemplo, los que se presentan bajo la forma de panales), determina el desmontaje del material de acumulación de calor respecto del regenerador, su limpieza y su posterior reinstalación.

5 Si es posible prolongar en la medida suficiente el retardo de tiempo entre la operación de calentamiento del material de acumulación de calor y la operación de enfriamiento del material de acumulación de calor, esto es, dejar libre un determinado periodo entre el enfriamiento y el posterior calentamiento, este mantenimiento se puede llevar a cabo durante este periodo.

10 Típicamente, sin embargo, esto es imposible, y el coste y la incomodidad son en muchos casos inaceptables, tanto en términos de condiciones operativas como en términos de mano de obra. En este contexto, muchos fabricantes de muchas plantas, en sus documentos técnicos recientes, hasta la fecha han excluido el tratamiento de gases de purga que comprendan compuestos organosiliciados.

Un regenerador para dicho lecho para su uso en una planta RTO y un procedimiento de operación del mismo en conexión con los gases de purga que comprendan compuestos organosiliciados que forman los depósitos mencionados a partir del gas de combustión, se describe en el documento DE 103 57 696.

15 El documento DE 103 57 696 divulga, más concretamente, un procedimiento para la limpieza térmica de gases de purga que comprenden los referidos compuestos organosiliciados, en el que se utiliza un regenerador con un lecho, retirándose el lecho periódicamente del regenerador para su limpieza y eliminación de los depósitos.

20 Como se describe en el documento DE 103 57 696, la limpieza para eliminar los depósitos no se lleva a cabo durante la operación normal de la planta RTO sino durante un descanso en la operación en la que la limpieza de los gases de purga es imposible y, por tanto, se restringe la disponibilidad de la limpieza de los gases de purga. No obstante, la retirada de los lechos es varias veces más fácil que el desmontaje de los elementos internos del regenerador, por ejemplo, de materiales de acumulación de calor monolíticos.

Los gases de purga del documento DE 103 57 696, sin embargo, no incluyen compuestos haloorganosiliciados.

25 Una inconveniente asociado con los lechos mencionados es que el lecho en cuanto tal tiene un efecto abrasivo sobre el aparato en el que está situado, dado que el lecho, en el curso de la retirada y la carga del regenerador, produce la excoiación de la superficie interior del regenerador lo que puede conducir a la supresión de material en su superficie interna.

30 En combinación con los compuestos haloorganosiliciados referidos del gas de purga que llevan a los productos de corrosión corrosivos del gas de combustión, es exactamente esta acción abrasiva la que es particularmente problemática, dado que esto activa la superficie del aparato y por tanto promueve la corrosión. Esto es especialmente cierto cuando la temperatura desciende por debajo del punto de rocío ácido del gas de combustión como resultado de su enfriamiento en el curso del procedimiento, como resultado de lo cual se forman los referidos productos de conversión especialmente corrosivos, los cuales atacan y dañan el aparato.

35 El documento DE 103 57 696 resuelve así el problema de la limpieza económicamente más sencilla del material de acumulación de calor, pero conduce a problemas adicionales en combinación con el tratamiento de los gases de purga que comprenden compuestos haloorganosiliciados.

Estos problemas están relacionados sobre todo con la posibilidad de la explotación industrial del contenido de calor del gas de combustión caliente que comprende vapor de agua y la conversión de los productos de los compuestos haloorganosiliciados.

40 El aparato conocido en el documento DE 103 57 696 y el procedimiento descrito en el mismo no están en condiciones de tratar dichos compuestos haloorganosiliciados de una manera fiable, dado que o bien la temperatura de salida de los gases de combustión desde el aparato tiene que establecerse tan alta que la temperatura no descienda fiablemente por debajo del punto de rocío ácido, lo que impide la utilización completa del contenido energético del gas de combustible caliente o porque, dado que, por otro lado, el aparato, cuando la temperatura desciende por debajo del punto de rocío ácido, no puede ser operado en un grado económicamente aceptable como resultado de la aparición de la corrosión.

50 Partiendo del problema de la técnica anterior descrito con anterioridad, constituye, por tanto, un objetivo de la presente invención proporcionar un aparato y un procedimiento que mantenga las ventajas derivadas del documento DE 103 57 696 con respecto al mantenimiento económico del regenerador, pero que al mismo tiempo permita también el tratamiento de los gases de purga que comprendan compuestos haloorganosiliciados.

55 El objetivo expuesto se consigue mediante un regenerador para el tratamiento de un gas de purga que comprende compuestos haloorganosiliciados, siendo el gas de purga calentado por medio de un material de acumulación de calor bajo la forma de un lecho y de una salida del material de acumulación de calor existente dentro del regenerador, estando la salida conectada a un aparato de separación para la supresión del material con contenido de silicio oxidado y estando el aparato de separación conectado a una entrada que permite que el material de

acumulación de calor sea retroalimentado al regenerador, **caracterizado porque** el regenerador está provisto de un revestimiento interno multicapa que comprende, en la secuencia del interior del regenerador hacia fuera,

- 5 a) una primera capa de un material cerámico que comprende óxido de aluminio (Al_2O_3) y óxido de silicio (SiO_2) en la que el óxido de aluminio (Al_2O_3) y el óxido de silicio (SiO_2) están presentes al menos parcialmente como un cristal mulítico y / o de espinela,
- b) una segunda capa de otro material cerámico que comprende óxido de aluminio (Al_2O_3) y óxido de silicio (SiO_2) en la que están presentes el óxido de aluminio (Al_2O_3) y el óxido de silicio (SiO_2) al menos parcialmente bajo la forma de un cristal mulítico y este cristal mulítico está al menos parcialmente incrustado en una fase amorfa del óxido de silicio (SiO_2),
- 10 c) una tercera capa que comprende óxido de silicio (SiO_2) amorfo, esponjosa, con una porosidad cerrada y
- d) opcionalmente una cuarta capa que comprende una resina de éster vinílico con un material textil de vidrio tejido y / o material textil de carbono tejido.

15 Los compuestos haloorganosilicados en el contexto de la presente invención se refieren a aquellos compuestos que comprenden enlaces de silicio carbono directos y átomos de halógeno (por ejemplo, cloro, yodo, bromuro). También de acuerdo con la invención, sin embargo, son compuestos en los que el carbono está unido con el silicio por medio de átomos de silicio, nitrógeno o sulfuro y que también comprenden al menos un átomo de halógeno.

El material cerámico inventivo de la primera capa típicamente también presenta una conductividad térmica que oscila entre 1 y 2,5 W / (m · K) y un coeficiente de expansión térmica que oscila entre $3 \cdot 10^{-6}$ y $9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. La densidad típicamente oscila entre 1000 y 3000 kg / m³.

20 Materiales cerámicos preferentes de la primera capa presentan también una relación de masa del óxido de aluminio con respecto al óxido de silicio que oscila entre 0,6 y 2,0.

Materiales cerámicos particularmente preferentes de la primera capa presentan una relación de masa del óxido de aluminio con el óxido de silicio que oscila entre 1,4 y 1,9.

25 También materiales cerámicos preferentes de la primera capa presentan una conductividad térmica que oscila entre 1,3 y 2 W / (m · K) y un coeficiente de expansión térmica que oscila entre $4 \cdot 10^{-6}$ y $7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. La densidad oscila de modo preferente entre 2200 y 2700 kg / m³.

30 Los materiales cerámicos inventivos y preferentes referidos de la primera capa son ventajosos porque dichos materiales son particularmente resistentes al calor y al mismo tiempo duraderos tanto con respecto a la corrosión como a la abrasión a temperaturas de uso muy elevadas de hasta 1700° C. Sin embargo, estos materiales cerámicos presentan una porosidad abierta, y por tanto no son capaces de retener los productos de conversión presentes en el gas de combustión.

El otro material cerámico inventivo de la segunda capa típicamente presenta una conductividad térmica que oscila entre 0,1 y 1 W / (m · K) y un coeficiente de expansión térmica que oscila entre $1 \cdot 10^{-6}$ y $8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. La densidad típicamente oscila entre 300 y 1600 kg / m³.

35 Otros materiales cerámicos preferentes de la segunda capa presentan también una relación de masa del óxido de aluminio con respecto al óxido de silicio que oscila entre 0,15 y 3,4. Materiales cerámicos particularmente preferentes de la segunda capa presentan una relación de masa del óxido de aluminio con respecto al óxido de silicio que oscila entre 0,6 y 0,9.

40 Materiales cerámicos así mismo también preferentes de la segunda capa presentan una conductividad térmica que oscila entre 0,1 y 0,5 W / (m · K) y un coeficiente de expansión térmica que oscila entre $1 \cdot 10^{-6}$ y $7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. La densidad oscila, de modo preferente, entre 400 y 1100 kg / m³.

45 Los referidos materiales metálicos también preferentes e inventivos de la segunda capa son ventajosos porque dichos materiales son resistentes al calor y al mismo tiempo duraderos con respecto a la corrosión a temperaturas muy altas de hasta 1350° C. Sin embargo, estos otros materiales cerámicos presentan también una porosidad abierta, y por tanto tampoco son capaces de retener los productos de conversión existentes en el gas de combustión.

El óxido de silicio (SiO_2) amorfo, esponjoso, de la tercera capa típicamente presenta una conductividad térmica que oscila entre 0,3 y 0,1 W / (m · K) y un coeficiente de expansión térmica que oscila entre aproximadamente $5 \cdot 10^{-6}$ y $10 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

50 El óxido de silicio (SiO_2) amorfo esponjoso de la tercera capa presenta, de acuerdo con la invención, unos poros cerrados y por tanto es capaz de retener los productos de corrosión existentes en el gas de combustión. Por tanto, es impermeable a la difusión de los productos de conversión. También es duradero con respecto a la corrosión por parte de los referidos productos de conversión del gas de combustión a temperaturas de uso de hasta 350° C.

5 Así, la tercera capa protege cualquier pared del regenerador dispuesta inmediatamente detrás de esta capa con respecto a los productos de conversión del gas de combustión, de forma que ya no existe ningún riesgo de que se produzca la corrosión como consecuencia de ello. La pared del regenerador puede, por tanto, ser fabricada a partir de un material de acero comparativamente sencillo, no costoso, duradero con respecto a temperaturas no superiores a 180° C.

10 La combinación de las al menos tres capas mencionadas de la mencionada secuencia inventiva presenta el efecto ventajoso de que su ajuste en términos de su conductividad térmica, y en términos de su resistencia a la corrosión y a la abrasión en ocasiones temperaturas muy elevadas por encima de los 1500° C dentro del regenerador en el curso de la reacción de los gases de purga para obtener unos gases de combustión, forma un material composite que permite la operación del regenerador también de manera duradera con gases de purga que comprendan compuestos haloorganosiliciados.

15 También los coeficientes de expansión térmica están ajustados entre sí con el efecto de que el gradiente de temperatura que se produce desde el interior hasta la pared del regenerador no conduce a la aparición de esfuerzos en los límites de las capas, lo que, a su vez, asegura la operabilidad duradera del regenerador y, más concretamente, la impermeabilidad del composite multicapa.

Más en concreto, un gradiente de temperatura establecido en las capas inventivas descarta de manera permanente los fallos del material de la vasija del regenerador incluso bajo condiciones adversas de la oxidación térmica regenerativa de los compuestos haloorganosiliciados.

20 Una ventaja adicional que se obtiene de acuerdo con la invención es que sobre todo las primeras dos capas del regenerador inventivo, consideradas en sí mismas, simultáneamente actúan como material de acumulación de calor, como resultado de lo cual el regenerador, debido a la cantidad reducida de material de acumulación de calor que hay que introducir adicionalmente, puede ser fabricado con un tamaño menor y, por tanto, de manera menos costosa. Así mismo, la capa composite, de acuerdo con la invención, actúa también como material de aislamiento térmico, lo que reduce al mínimo la pérdida de calor y, por tanto, determina que el procedimiento que se lleva a cabo dentro del regenerador sea más eficiente desde el punto de vista energético.

25 Un resultado de esta mejora en la eficiencia energética consiste en la ventaja económica producida por la reducción de la cantidad del gas combustible que debe ser quemado en cualquier quemador dispuesto dentro del regenerador.

30 Por tanto, es posible prescindir completamente de la operación de un quemador cuando el gas de purga presente una carga suficientemente alta de sustancias haloorganosiliciadas porque la entalpía de reacción liberada por la oxidación es por tanto suficiente para conseguir unas temperaturas del gas de combustión que calientan el regenerador hasta un nivel tal que el gas de purga introducido es calentado hasta un punto suficiente para que no se necesite una energía adicional para superar la energía de activación de la oxidación.

35 Sin embargo, para una operación segura permanente del regenerador, en un primer desarrollo preferente del regenerador inventivo, un quemador dispuesto en el espacio superior del regenerador, en el supuesto de cargas de gas de purga bajas, en el curso de la puesta en marcha de la planta, en el caso de fallos operativos o de variaciones operativas del volumen y de la composición del gas de purga, es capaz de proporcionar cualquier tipo de energía adicional requerida.

En un segundo desarrollo preferente de la presente invención, se incorpora la cuarta capa que comprende una resina de éster vinílico con un material textil de vidrio tejido y / o de carbono tejido.

40 Esta cuarta capa es ventajosa porque, en primer término, es duradera a las temperaturas máximas de aproximadamente 180° C que todavía pueden producirse más allá de las primeras tres capas, y al mismo tiempo también es resistente a la corrosión derivada de los productos de conversión del gas de combustión. Así mismo, lo mismo que la tercera capa, es impermeable a la difusión de los productos de conversión referidos del gas de combustión. Esta cuarta capa del desarrollo preferente sirve así para salvaguardar más aún la pared del regenerador metálico contra el ataque corrosivo por parte de los productos de conversión del gas de combustión.

45 En un tercer desarrollo preferente de la presente invención, el regenerador inventivo comprende una quinta capa que comprende un material de vermiculita y / o de kiesetguhr entre la segunda capa y la tercera capa.

50 Esta quinta capa entre las segunda y tercera capas presenta la ventaja de que estos materiales típicamente presentan poros pequeños y por tanto reducen la presión de difusión de los productos de conversión corrosivos del gas de combustión sobre la tercera capa. Lo mismo que el material de las segunda y tercera capas, estos materiales presentan una resistencia duradera a la acción corrosiva de los productos de conversión derivados del gas de combustión a temperaturas de aproximadamente de 300° C a 500° C.

55 Lo mismo que respecto de las primera y segunda capas, las otras capas actúan también como material de acumulación de calor en el regenerador. En las líneas que siguen de la presente memoria, las capas son también designadas colectivamente como material de acumulación de calor fijo del regenerador inventivo.

El calor acumulado de la forma indicada en el material de acumulación de calor fijo permite la descarga continua del material de acumulación de calor bajo la forma de un lecho, sin enfriamiento significativo ni pérdidas de calor. La operación del procedimiento descrito en las líneas que siguen de la presente memoria, puede, por tanto, ser convertido en un procedimiento esencialmente continuo.

5 Si el procedimiento de acuerdo con la invención descrito en las líneas que siguen es operado, según lo expuesto, de forma continua, también es posible retirar el material de acumulación de calor existente bajo la forma de lecho en el procedimiento de forma continua o periódicamente a partir del regenerador inventivo durante la operación del procedimiento, y retroalimentarlo al mismo. Como se describe más adelante, la alimentación se lleva a cabo en la parte superior del regenerador y la retirada en la base del mismo.

10 Tanto la retirada como la alimentación del material de acumulación de calor existente bajo la forma de un lecho, se incorpora en cada caso en el regenerador un correspondiente aparato de alimentación y retirada.

Este aparato de alimentación y retirada está **caracterizado porque** comprende un sistema de bloqueo en el que se forma un espacio limitado por dos aparatos de cierre, proporcionando estos aparatos de cierre un cierre estanco a los gases con respecto a la pared a través de un medio de estanqueidad. Dicho medio de estanqueidad puede, por ejemplo, ser un anillo de caucho, una junta de grafito de los generalmente conocidos en el campo de la técnica del aparato en cuestión, o similares.

En la superficie del material de acumulación fijo, y también sobre el lecho dispuesto dentro del regenerador, se forman acumulaciones de silicio oxidado, pero estas oxidaciones son eliminadas por el lecho y por su acción abrasiva en la operación del regenerador inventivo y, por tanto, no son capas trascendentes de las acumulaciones de silicio oxidado en ese punto, lo que también solo resulta posibilitado por la ejecución resistente a la abrasión de la primera capa sin la necesidad de sustitución en cortos intervalos.

El presente regenerador inventivo hace posible, por primera vez, la combinación conjunta del efecto ventajoso de los regeneradores con lechos tanto con respecto a una mejor retirada del silicio cocido y la posibilidad de tratar gases de purga, en lugar de sus productos de conversión en el curso de la oxidación, también comprenden halógenos.

25 Ello también resulta posible mediante el regenerador inventivo cuando la temperatura desciende por debajo del punto de rocío ácido del gas de combustión en el curso del tratamiento en el regenerador como resultado del enfriamiento adicional de los gases de purga.

Por consiguiente, el presente regenerador por primera vez, hace posible la oxidación térmica de los compuestos haloorganosiliciados con una mayor explotación del contenido de calor del gas de combustión, y combina esto con la posibilidad de una operación totalmente continua.

Globalmente, el campo de uso del regenerador inventivo de esta manera queda ampliado de forma notoria en comparación con la técnica anterior, y el regenerador resulta, así mismo, más eficiente que el de la técnica anterior.

En un desarrollo adicional más preferente del regenerador inventivo, en su base, se sitúa un aparato de descarga para descargar los desechos formados a partir de las impurezas producidas en el curso de la oxidación térmica del gas de purga. Este aparato de descarga puede en algunos casos eliminar porciones del material cocido que se separa del material de acumulación de calor fijo o del lecho en la operación del regenerador a partir del regenerador. Se otorga una especial preferencia a un aparato de descarga consistente en un tornillo de descarga enfriado por dentro. La temperatura más baja típicamente se produce en la base del regenerador cuando, de acuerdo con el primer desarrollo preferente de la invención, el quemador se dispone en el espacio de más arriba.

40 La presente invención se refiere no solo al regenerador descrito en las líneas anteriores sino también a un procedimiento destinado a la oxidación térmica regenerativa de gases de purga que comprenden compuestos haloorganosiliciados, al menos parcialmente ejecutada en el regenerador inventivo descrito en las líneas anteriores para precalentar los gases de purga y enfriar el gas de combustión, que está **caracterizado porque** un gas de purga destinado a ser limpiado a una temperatura por debajo de los 100° C es calentado en el regenerador inventivo y a continuación alimentado a una zona de oxidación existente en el regenerador y en el que los compuestos haloorganosiliciados son oxidados en productos de conversión que comprenden SiO₂ y los correspondientes haluros de hidrógenos a temperaturas que oscilan entre 800° C y 1200° C y el gas de combustión, que comprende productos de conversión, es a continuación enfriado en el regenerador inventivo, como resultado de lo cual el material de acumulación de calor del regenerador es calentado, y el gas de combustión que comprende los productos de conversión después de la oxidación presenta una temperatura por debajo de su punto de rocío ácido a la salida del regenerador.

La interacción de la temperatura de entrada del gas de purga, de la temperatura en la zona de oxidación y de la temperatura de salida del gas de combustión enfriado (que está por debajo del punto de rocío ácido), se traduce en un gradiente de temperatura de gran explotación en el regenerador que forma un medio entre los gases destinados a ser calentados y enfriados y que explota más adecuadamente la entalpía de reacción a partir de la oxidación de lo que ha sido posible constatar en procedimientos de acuerdo con la técnica anterior, y el resultado de ello es que se reduce al mínimo la necesidad de una energía adicional de precalentamiento externo. Esto resulta posible en virtud

del descenso de la temperatura por debajo del punto de rocío ácido lo cual, a su vez, solo resulta posible en una medida industrialmente viable mediante el uso del regenerador inventivo.

Después de la puesta en marcha del regenerador inventivo en el curso del procedimiento de acuerdo con la invención descrito en la presente memoria, se forma en dicho regenerador un perfil de temperatura característico.

5 El procedimiento de acuerdo con la invención es operado en la presente memoria en dos ciclos alternantes, en un primer ciclo, el gas de purga es introducido en el regenerador desde la parte superior hacia abajo, es calentado en la región superior del regenerador y convertido en gas de combustión en la zona intermedia caliente (la zona de oxidación mencionada) por la oxidación de los compuestos haloorganosiliciados, como resultado de lo cual se alcanza una temperatura del gas de combustión de 800° C a 1200° C por medio de la entalpía de reacción liberada en este punto.

Este gas de combustión caliente, en el curso del flujo adicional a través del regenerador, calienta la región inferior del regenerador, y tanto el material de acumulación de calor fijo como el lecho del regenerador dispuesto en su interior.

15 En un segundo ciclo, la dirección del flujo del gas de purga o del gas de combustión se invierte, lo que significa que el gas de purga pasa a través del regenerador desde la parte inferior hacia arriba; el gas de combustión a continuación sale por el extremo superior del regenerador. Resulta también evidente de lo expuesto, en conexión con el presente procedimiento de acuerdo con la invención, que el flujo de gas corriente abajo de la zona de oxidación referida es designada como gas de combustión, mientras que el flujo de gas corriente arriba de la zona de oxidación referida se refiere al gas de purga.

20 Las operaciones de acumulación de calor descritas con anterioridad afectan tanto al material de acumulación de calor fijo como al lecho del regenerador.

El gas de combustión formado en la oxidación ofrece al principio una temperatura de aproximadamente de 800° C a 1200° C y es enfriado en el curso del procedimiento de acuerdo con la invención a una temperatura de típicamente no más de 200 K, por encima de la temperatura de entrada del gas de purga, pero por debajo del punto de rocío ácido del gas de combustión.

Así mismo, en el procedimiento de acuerdo con la invención, el lecho existente en el regenerador es retirado de forma continua o periódica del regenerador por medio de una salida existente en la base y es introducido de nuevo a través de una entrada existente en la parte superior del regenerador, después de que el lecho haya sido mientras tanto liberado del material cocido. Puede ser liberado, por ejemplo, mediante raspado, agitación o medios similares.

30 En la operación del procedimiento, en los dos ciclos descritos con anterioridad, solo existe por tanto una variación espacial en el máximo del perfil de temperatura en el regenerador alrededor de un punto fijo. Por tanto, también es posible según lo descrito con anterioridad, referirse al "perfil de temperatura característico". Este se mantiene esencialmente en la operación del procedimiento y su emplazamiento varía ligeramente de arriba abajo o viceversa, en el regenerador con los respectivos ciclos, en cada caso con respecto a la temperatura máxima (en la zona de oxidación).

La presente invención se describe con detalle en las líneas que siguen con referencia a las figuras y ejemplos, pero sin restricción respecto de ellos.

40 La Figura 1 muestra un regenerador inventivo con un aparato (3) conectado a aquél por medio de una salida (2b) y una entrada (2a). En el regenerador inventivo, el material de acumulación de calor está presente bajo la forma de un lecho (1), y el regenerador presenta un revestimiento multicapa (M). También se muestra una sección (A) a través de la pared del revestimiento multicapa (M) del regenerador.

En la Fig. 2 se muestra, de tamaño ampliado, el revestimiento multicapa (M), a lo largo de la sección (A) de la Fig. 1. Sobre la pared del regenerador (W) se puede apreciar una cuarta capa (L) de acuerdo con un desarrollo preferente de la presente invención, una tercera capa (G), una segunda capa (I) y una primera capa (F) hacia el interior del regenerador.

La Fig. 3 muestra una forma de realización preferente adicional del revestimiento multicapa que se corresponde con la de la Fig. 2 a parte del hecho de que una quinta capa (Z) está dispuesta aquí entre la segunda capa (I) y la tercera capa.

Ejemplos:

50 Ejemplo 1

Un flujo de gas de purga frío de 20 000 kg/h con una temperatura de 30° C y un nivel suficiente de compuestos haloorganosiliciados para situarse en un incremento posterior de temperatura de 60 K en el caso de una temperatura de oxidación de 900° C alimentada a un regenerador de acuerdo con la Fig. 1 desde el fondo, en el que 65 t de material de acumulación de calor están presentes bajo la forma de un material de acumulación de calor fijo, y 80 t de

5 material de acumulación de calor bajo la forma de un lecho. Estos elementos presentan una temperatura máxima de 960° C en aproximadamente la mitad del regenerador. En la zona de oxidación alrededor del punto de la temperatura máxima referida, los compuestos haloorganosiliciados son oxidados para formar el gas de combustión que comprende el SiO₂ y los productos de conversión de agua, como por ejemplo ácidos halógenos. El gas de combustión es enfriado de nuevo en la región del lecho dispuesta por encima de la zona de oxidación.

10 El flujo de gas de purga mencionado deja así el regenerador como gas de combustión a una temperatura de 80° C. Como resultado de ello, la situación de la temperatura máxima referida dentro del regenerador se desplaza hacia arriba. La diferencia de 10 K entre el calentamiento teóricamente posible del gas de combustión y la salida real de temperatura viene provocada por la pérdida de calor - que por tanto es baja - a través de la pared del regenerador. En este caso, la pared exterior del regenerador (acero de construcción sencilla) tiene una temperatura de aproximadamente solo 30° C en la base y en la parte superior del regenerador.

15 La entalpía de reacción de la oxidación por tanto ha sido transferida casi toda al material de acumulación de calor. La temperatura de 80° C se sitúa así por debajo del punto de rocío ácido del gas de combustión, como resultado de lo cual porciones de gas de combustión abandonan el regenerador en estado líquido pero son arrastradas por el caudal del volumen del gas de combustión restante.

La diferencia de temperatura entre el gas de purga frío y el gas de combustión es cubierta por el contenido energético de la oxidación del gas de purga. No se requiere ningún combustible adicional

REIVINDICACIONES

- 1.- Regenerador para el tratamiento de un gas de purga que comprende componentes haloorganosiliciados, siendo el gas de purga calentado por medio de un material de acumulación de calor bajo la forma de un lecho y estando presente en el regenerador una salida para el material de acumulación de calor, estando esta salida conectada a un aparato de separación para la retirada del material adherente que contiene silicio oxidado y estando el aparato de separación conectado a una entrada que permite que el material de acumulación de calor sea reintroducido en el generador, **caracterizado porque** el regenerador está provisto de un revestimiento multicapa interno que comprende, en la secuencia desde el interior del regenerador hacia el exterior,
- 5
- a) una primera capa de un material cerámico que comprende óxido de aluminio (Al_2O_3) y óxido de silicio (SiO_2) en la que el óxido de aluminio (Al_2O_3) y el óxido de silicio (SiO_2) están presentes al menos parcialmente como un cristal múltico y / o de espinela,
- 10
- b) una segunda capa de otro material cerámico que comprende óxido de aluminio (Al_2O_3) y óxido de silicio (SiO_2) en la que el óxido de aluminio (Al_2O_3) y el óxido de silicio (SiO_2) están presentes al menos parcialmente bajo la forma de un cristal múltico y este cristal múltico está al menos parcialmente incorporado en una fase amorfa de óxido de silicio (SiO_2),
- 15
- c) una tercera capa que comprende óxido de silicio (SiO_2) amorfo, esponjoso, con una porosidad cerrada y d) opcionalmente una cuarta capa que comprende una resina de éster vinílico con un material textil de vidrio tejido y / o un material textil de carbono tejido.
- 20
- 2.- Regenerador de acuerdo con la Reivindicación 1, **caracterizado porque** el material cerámico de la primera capa presenta una conductividad térmica que oscila entre 1 y 2,5 W / (m · K) y un coeficiente de expansión térmica que oscila entre $3 \cdot 10^{-6}$ y $9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.
- 3.- Regenerador de acuerdo con la Reivindicación 1, **caracterizado porque** el otro material cerámico de la segunda capa presenta una conductividad térmica que oscila entre 0,1 y 1 W / (m · K) y un coeficiente de expansión térmica que oscila entre $1 \cdot 10^{-6}$ y $8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.
- 25
- 4.- Regenerador de acuerdo con la Reivindicación 1, **caracterizado porque** el óxido de silicio (SiO_2) amorfo, esponjoso, de la tercera capa presenta una conductividad térmica que oscila entre 0,3 y 0,1 W / (m · K) y un coeficiente de expansión térmica que oscila entre aproximadamente $5 \cdot 10^{-6}$ y 10^{-5} K^{-1} .
- 5.- Regenerador de acuerdo con la Reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** el material cerámico de la primera capa presenta una relación del óxido de aluminio con relación al óxido de silicio que oscila entre 0,6 a 2.
- 30
- 6.- Regenerador de acuerdo con la Reivindicación 1 o 3, el otro material cerámico de la segunda capa presenta una relación del óxido de aluminio con respecto al óxido de silicio que oscila entre 0,15 y 3,4.
- 7.- Procedimiento para la oxidación térmica regenerativa de gases de purga que comprenden compuestos haloorganosiliciados, al menos parcialmente ejecutado en un regenerador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** un gas de purga destinado a ser limpiado a una temperatura por debajo de los 100° C es calentado en el regenerador inventivo y a continuación alimentado a una zona de oxidación presente en el regenerador y en el que los compuestos haloorganosiliciados son oxidados en productos de conversión que comprenden SiO_2 y unos correspondientes haluros hidrogenados a temperaturas que oscilan entre 800° C y 1200° C y el gas de combustión que comprende productos de conversión es a continuación enfriado en el regenerador inventivo, como resultado de lo cual el material de acumulación de calor del regenerador es calentado, y el gas de combustión que comprende productos de conversión después de la oxidación presenta una temperatura por debajo de su punto de rocío ácido a la salida del regenerador.
- 35
- 40
- 8.- Procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 7, **caracterizado porque** el gas de combustión formado después de la oxidación es enfriado a una temperatura no superior a 200 K por encima de la temperatura de entrada del gas de purga, sino por debajo del punto de rocío ácido del gas de combustión.
- 45
- 9.- Procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 7 u 8, **caracterizado porque** el lecho presente en el regenerador es continúa o periódicamente retirado de la base y alimentado de nuevo al interior de la parte superior del regenerador, mientras el lecho es mientras tanto liberado del material cocido.
- 10.- Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 7 a 9, **caracterizado porque** es operado en dos ciclos alternados, un primer ciclo que implica el paso del gas de purga a través del regenerador desde la parte superior hacia abajo, su calentamiento en la región superior del regenerador y su conversión en gas de combustión en la zona media de oxidación caliente mediante la oxidación de los compuestos haloorganosiliciados y, a continuación, en el curso de otra circulación a través del regenerador el calentamiento de la región inferior del regenerador, y un segundo ciclo que implica la inversión de la dirección del flujo del gas de purga o del gas de combustión de forma que el gas de purga se hace pasar a través del regenerador desde el fondo hacia arriba y a continuación el gas de combustión sale por el extremo superior del regenerador.
- 50
- 55

Fig. 1

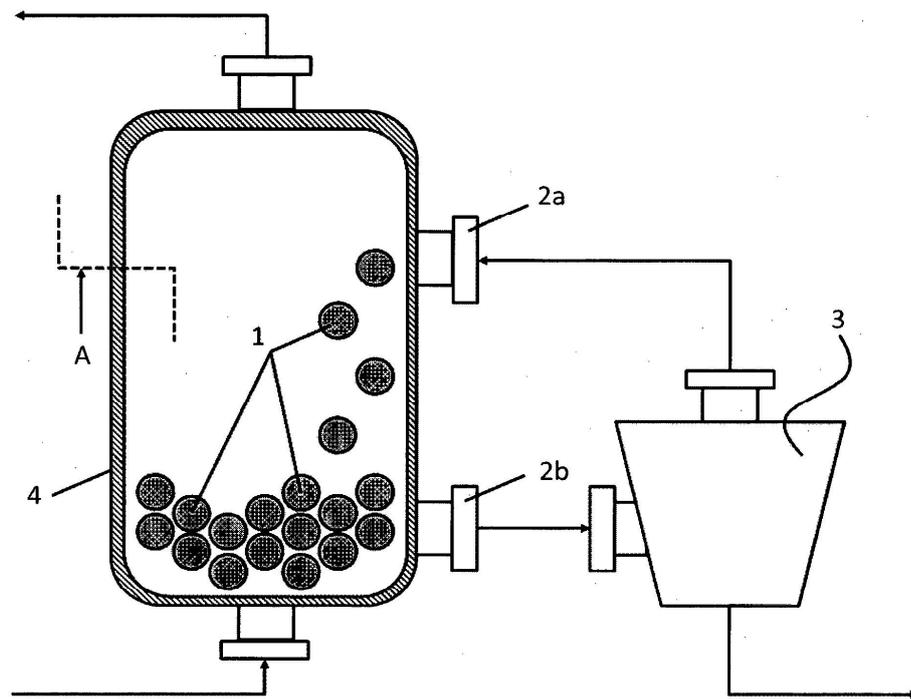


Fig. 2

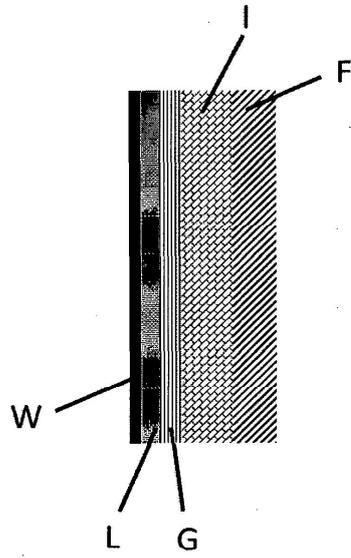


Fig. 3

