

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 533 560**

51 Int. Cl.:

B01D 53/56 (2006.01)

B01D 53/64 (2006.01)

C01B 13/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.05.2007 E 07251836 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.01.2015 EP 1852172**

54 Título: **Eliminación de contaminantes con ozono**

30 Prioridad:

01.05.2006 US 796373 P

10.04.2007 US 784855

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

13.04.2015

73 Titular/es:

**LINDE LLC (100.0%)
575 Mountain Avenue, Murray Hill
New Providence, NJ 07974 , US**

72 Inventor/es:

**SUCHAK, NARESH;
JAIN, RAVI;
VISCANTI, KELLY y
FINLEY, STEVEN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 533 560 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

Eliminación de contaminantes con ozono

ANTECEDENTES DEL INVENTO

5 El invento se refiere a un procedimiento para eliminar contaminantes desde la corriente de gas de chimenea de un proceso industrial.

10 Unas recientes leyes federales y locales acerca del medio ambiente requieren una reducción muy significativa de la descarga de sustancias gaseosas peligrosas dentro de la atmosfera. Los principales entre dichos contaminantes perjudiciales del aire son los óxidos de nitrógeno (NO_x). Como respuesta a estas leyes, los contaminadores del aire industrial han hecho considerables esfuerzos para reducir la cantidad de estas sustancias perjudiciales dentro del
 10 aire en los efluentes gaseosos procedentes de fuentes industriales o municipales. Unos esfuerzos que tuvieron éxito para reducir la concentración de los NO_x en los efluentes gaseosos implican con frecuencia hacer reaccionar los NO_x que se presentan en gases residuales con unos agentes reductores que están basados en el nitrógeno.

15 Otro método conocido para eliminar los NO_x procedentes de corrientes gaseosas implica poner en contacto los NO_x con ozono, oxidándolos de esta manera para formar unos óxidos de nitrógeno de más alto grado de oxidación, tales como el N₂O₅, y eliminar los óxidos de más alto grado de oxidación a partir de la corriente gaseosa por medio de unos dispositivos depuradores que trabajan en condiciones acuosas.

20 Unos detalles específicos acerca de unos procedimientos de oxidación de los NO_x, que están basados en el ozono, se describen en los documentos de patentes de los EE.UU. n^os. 5.206.002; 5.316.737; 5.985.223; y 6.197.268. Además, la solicitud de patente europea EP-A-1 106 238 se refiere a un procedimiento de oxidación de los NO_x que está basado en el ozono, en el que se alimenta oxígeno a un generador de ozono y se convierte dentro de éste en un gas que contiene ozono. El gas que contiene ozono es concentrado en un dispositivo separador por adsorción, siendo devuelto al generador de ozono el oxígeno que no se ha convertido. La corriente de ozono que ha sidob
 20 concentrada de esta manera se usa para tratar un gas de chimenea que contiene óxidos de nitrógeno. (El preámbulo de la reivindicación 1 se basa en ese documento EP-A-1 106 238). Los dos documentos EP-A-1 036 758 y
 25 EP-A-1 036 759 se refieren ambos al uso de una separación con membranas de un concentrado del producto gaseoso de un generador de ozono y al reciclado al generador de ozono del oxígeno que no se ha convertido. El documento EP-A-1 332 786 se refiere a unos procedimientos particulares para usar ozono en el tratamiento de unos gases de chimenea que contienen óxidos de nitrógeno. Se describe que el gas de tratamiento contiene una
 30 proporción tan pequeña como la de 0,5 % en peso, o una proporción tan grande como la de 25 % en peso, de ozono. El documento EP-A-1 359 120 se refiere a la separación por adsorción de un gas a partir del generador de ozono. Los lechos de adsorción son regenerados por medio de un gas de purga presurizado que puede ser aire o nitrógeno.

35 Adicionalmente la Agencia de Protección del Medio Ambiente ha presentado una información que muestra que los niveles de mercurio en el medio ambiente están en unos niveles que probablemente conducirán a unos efectos desfavorables para la salud. Unas calderas de servicio público, que queman carbón, constituyen una de las fuentes principales de emisiones antropogénicas perjudiciales de mercurio, pero también incluyen las fuentes de emisiones de NO_x y SO_x.

40 Unos procedimientos de supresión mediante oxidación de la contaminación del aire han resultado ser cada vez más importantes debido a unas rigurosas reglamentaciones de control de la contaminación del aire. Comparado con muchos procesos industriales, un procedimiento que está basado en añadir ozono al gas de chimenea es especialmente atractivo debido a su simplicidad y a su aptitud para ser integrado con facilidad en un equipo existente de supresión de la contaminación del aire. Unos generadores de ozono a partir de oxígeno (en vez de a
 40 partir de aire), que están comercialmente disponibles, convierten en ozono solamente de un 10 a un 12 % del oxígeno, requiriendo por lo tanto que el suministro de oxígeno sea de 8 a 10 veces mayor que la demanda de ozono.
 45 El consumo de energía y los costes de capital aumentan rápidamente cuando se desean unas conversiones más altas a partir de los generadores y hacen lo mismo los requisitos de agua para refrigeración. Por lo tanto, el ozono es con frecuencia de costo prohibitivo en su aplicación generalizada como un reactivo para el tratamiento de la contaminación.

SUMARIO DEL INVENTO

50 De acuerdo con el presente invento, se proporciona un procedimiento para eliminar unos contaminantes que comprenden óxidos de nitrógeno a partir de una corriente de gas de chimenea de un proceso industrial, que comprende las etapas de:

- a) alimentar una corriente gaseosa que contiene oxígeno a un generador de ozono, generando de esta manera una corriente gaseosa que contiene ozono, en donde la corriente gaseosa que contiene ozono contiene 6 % en peso o menos de ozono;
- 5 b) dirigir dicha corriente gaseosa que contiene ozono a una unidad para la separación de gases con el fin de separar oxígeno a partir de dicha corriente gaseosa que contiene ozono, en donde la etapa de separar oxígeno a partir de dicha corriente gaseosa que contiene ozono comprende adsorber el ozono a partir de la corriente gaseosa que contiene ozono sobre un material adsorbente y someter al material adsorbente a la acción de una circulación de un gas portador de manera tal que se desorba el ozono llevándolo dentro del gas portador y de esta manera se forme una corriente de gas portador que contiene ozono;
- 10 c) emplear dicho oxígeno que se ha separado para generar una cantidad adicional de ozono, para el proceso;
- d) alimentar dicha corriente de gas de chimenea procedente de un proceso industrial a un reactor para el gas de chimenea;
- 15 e) alimentar la corriente de gas portador que contiene ozono a dicho reactor para el gas de chimenea, en donde el ozono reacciona con los óxidos de nitrógeno presentes en dicha corriente de gas de chimenea para formar N_2O_5 , que se caracteriza porque la corriente de gas portador es aire seco limpio o una corriente de nitrógeno, y la corriente de gas portador que contiene ozono, que se alimenta al futuro reactor para el gas, contiene 6 % en peso o menos de ozono.

El procedimiento conforme al invento es capaz de usar el ozono generado a partir de oxígeno a una baja concentración procedente de unos generadores de ozono comercialmente disponibles, pero con un caudal significativamente más alto que lo que es convencional. La energía empleada para producir la requerida cantidad de ozono en unas concentraciones más bajas (de 6 % en peso o menos) puede ser de un 40 a un 60 % más baja que la energía requerida en unas concentraciones de 10 % en peso. Por lo demás, en unas más bajas concentraciones en peso, un generador de ozono produce de un 60 a un 70 % más que la capacidad nominal. Sin embargo, la cantidad de oxígeno que se requiere para generar ozono es desde luego muchísimo mayor.

25 El procedimiento de acuerdo con el invento usa el material reciclado de oxígeno procedente de la generación de ozono para producir una cantidad más grande de ozono en unas concentraciones similares o más bajas a partir de un equipo para la generación de ozono que está disponible comercialmente. Una unidad de separación separa el ozono con respecto del oxígeno y recicla el oxígeno de retorno al generador. El ozono puede ser adsorbido preferentemente a una presión más alta con la corriente de gas que sale del lecho en una forma sustancialmente libre de ozono, que se recicla de retorno junto con la alimentación de oxígeno al generador.

35 Unos adsorbentes preferidos incluyen un gel de sílice, unas mordenitas con un alto contenido de sílice y una zeolita Y desaluminizada. Estos adsorbentes no destruyen al ozono durante la adsorción. Una vez que el lecho ha quedado saturado con ozono, éste es desorbido a una presión más baja usando el gas portador. La corriente gaseosa que contiene ozono en una concentración y a una presión mucho más baja es inherentemente más estable y es dispersada de manera muchísimo más efectiva en la corriente de gas de chimenea. El ozono, que ahora se encuentra diluido en la corriente de gas de chimenea, reacciona con los óxidos de nitrógeno y con otros contaminantes con el fin de convertirlos en unos compuestos benignos o en su forma oxidada, los cuales son eliminados con facilidad en unos dispositivos depuradores secos, semi-secos o húmedos. La reacción y la depuración se pueden llevar a cabo preferiblemente dentro del mismo recipiente.

40 A diferencia de otras aplicaciones del ozono, tales como la desinfección de un agua potable o de un agua residual, que prefieren que la corriente que contiene ozono esté en una concentración más alta para conseguir efectividad, en el procedimiento de oxidación de gases de chimenea, el ozono se diluye en primer lugar y luego se hace reaccionar con los contaminantes. De hecho, se ha mostrado que una cantidad de ozono producido en una concentración más baja con el gas portador es más eficaz para eliminar los NO_x a partir de la misma cantidad en unas concentraciones más altas.

La corriente de alimentación de un gas que contiene oxígeno es preferiblemente aire seco comprimido.

50 Las corrientes gaseosas que contienen unos contaminantes del tipo de los óxidos de nitrógeno son unas corrientes de gases de chimenea procedentes de unas fuentes que queman combustibles fósiles, unas corrientes de gases de proceso procedentes de etapas de producción de productos químicos, del petróleo y petroquímicos, de metales, de semiconductores y de vidrio, y unas corrientes de subproductos gaseosos. El término "gas de chimenea" o "corriente de gas de chimenea" usado aquí en lo sucesivo y en las reivindicaciones cubre todos estos diferentes tipos de gases o corrientes gaseosas, incluso aunque ellos o ellas no emanen de una chimenea.

Los contaminantes incluyen típicamente (además de unos óxidos de nitrógeno), unos óxidos de azufre, mercurio, cloro y ácido clorhídrico.

La corriente gaseosa que contiene ozono que entra en dicho reactor está típicamente a una temperatura situada en el intervalo de aproximadamente 4,44 hasta 176,67°C (40° hasta aproximadamente 350°F).

- 5 Preferiblemente, el reactor se presenta en la forma de un conducto. El reactor puede estar situado en el exterior de un dispositivo depurador o de unos dispositivos depuradores. En un ejemplo, el gas de chimenea contiene SO_x y NO_x (particularmente NO y NO₂) además de otros contaminantes. El SO_x puede ser previamente depurado a partir del gas de chimenea. El gas de chimenea previamente depurado puede ser introducido luego dentro del reactor. La reacción con ozono de los NO_x allí presentes forma el N₂O₅. El N₂O₅ puede ser eliminado a partir del gas de chimenea en un dispositivo depurador principal. El dispositivo depurador previo, el reactor y el dispositivo depurador principal pueden ser incorporados todos ellos dentro de un único recipiente.
- 10

De manera preferible, la depuración comprende:

- 15 i) introducir un líquido reactivo tal como una sosa cáustica dentro del conducto portador de gas de chimenea con el fin de convertir a los productos de reacción de ozono y a los contaminantes en unos ácidos diluidos de HNO₃, H₂SO₃ y H₂SO₄;
- ii) absorber los ácidos diluidos en agua líquida, convirtiendo de esta manera a los ácidos diluidos en unas sales que incluyen nitratos, sulfitos y sulfatos; y
- iii) descargar la corriente de gas de chimenea, que ahora está sustancialmente libre de contaminantes, a partir del conducto portador de gas de chimenea.

20 BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

El procedimiento de acuerdo con el invento se describirá ahora a modo de ejemplo, haciendo referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

La Figura 1 es una representación esquemática de un procedimiento para generar ozono y de su uso en un procedimiento industrial para eliminar contaminantes.

- 25 La Figura 2 es un gráfico que representa el consumo de energía en función de la cantidad de ozono que se ha producido por un equipo generador de ozono.

La Figura 3 es un gráfico que muestra la eliminación porcentual de óxidos de nitrógeno en función de las relaciones del ozono a los óxidos de nitrógeno para un procedimiento de acuerdo con el invento y para dos procedimientos conocidos.

- 30 La Figura 4 es un gráfico que muestra la eliminación porcentual de óxidos de nitrógeno en función de la cantidad de energía consumida por libra de óxidos de nitrógeno eliminados mediante un procedimiento de acuerdo con el invento y mediante un procedimiento conocido (1 lb = 0,454 kg; 165°F = 73,88 °C).

DESCRIPCIÓN DETALLADA DEL INVENTO

- 35 La Figura 1 describe una de las configuraciones preferidas del procedimiento de acuerdo con el invento. El procedimiento conforme al invento puede tratar a unas corrientes de gases de chimenea procedentes de unas fuentes que queman un combustible fósil, unas corrientes de gases de procesos procedentes de unos procedimientos de producción de productos químicos, del petróleo y petroquímicos, de metales, de semiconductores, de vidrio o cualquier otro procedimiento, que contengan contaminantes indeseados, o unas corrientes de subproductos gaseosos procedentes de una diversidad de fuentes que contienen contaminantes indeseados.
- 40

- Se alimenta oxígeno a través de la conducción 1 a un dispositivo A de generación de ozono. Los generadores de ozono están típicamente disponibles comercialmente y cualquiera de estos generadores de ozono se puede usar en el proceso del presente invento. Una corriente gaseosa, que contiene ozono y oxígeno juntamente con cantidades trazas de otros gases, sale del dispositivo A de generación de ozono a través de la conducción 2 para entrar en un sistema B de separación de ozono. El sistema de separación de ozono es un sistema que separa el oxígeno desde el ozono o a la inversa, de manera tal que el oxígeno pueda ser reciclado de retorno a la conducción 1 de alimentación de oxígeno a través de la conducción 12.
- 45

La unidad de separación es un dispositivo separador que está provisto de un lecho adsorbente.

5 El dispositivo separador de lecho adsorbente emplea un lecho que preferiblemente contiene un material adsorbente seleccionado entre el conjunto que consiste en un gel de sílice, unas mordenitas con un alto contenido de sílice y unas zeolitas del tipo Y desaluminizadas. Cuando el lecho adsorbente ha quedado saturado con ozono, él es desorbido mediante la introducción a una presión más baja de una corriente gaseosa tal como una de aire seco comprimido (CDA = acrónimo de compressed dry air) que entra en el sistema B de separación a través de la conducción 4.

10 El ozono que ha sido generado por el generador A de ozono y que ha sido separado del oxígeno abandona el sistema B de separación de ozono a través de la conducción 3 como una mezcla de ozono en el gas de desorción. Él entra en la conducción 5 que penetra en el conjunto de dispositivos depuradores E.

15 Se alimenta carbón u otro combustible fósil a una caldera C a través de la conducción 13 juntamente con aire a través de la conducción 14. La caldera C se usa para generar energía y quemará el combustible fósil dando como resultado un gas de chimenea que debe de ser retirado desde la caldera. El gas de chimenea se desplaza desde la caldera C a través de la conducción 15 hasta llegar a una unidad absorbidora selectiva D o a otros medios para eliminar unas impurezas tales como SO₂ o HCl. Si se desea, unos materiales sólidos en forma de partículas se pueden eliminar desde el gas de chimenea corriente arriba de la unidad absorbidora D. Se puede usar un dispositivo precipitador electrostático o una cámara de bolsas para polvo y materiales en partículas. La unidad absorbidora selectiva D proporciona una depuración selectiva de los óxidos de azufre tales como SO₂ o del cloruro de hidrógeno, que preferiblemente se eliminan antes de que la corriente de gas de chimenea entre en contacto con el ozono reactivo oxidante. El agua entra en la unidad absorbidora selectiva D a través de la conducción 10 para efectuar la depuración. Las corrientes de gases de chimenea pueden ser enfriadas previamente corriente arriba del absorbidor selectivo D, preferiblemente hasta por debajo de 162,78°C (325°F), mediante el uso de unos intercambiadores de calor indirectos, de un apagamiento directo o de un enfriamiento por evaporación. Al tratamiento del gas de chimenea corriente arriba de su puesta en contacto con ozono se hace referencia seguidamente como "acondicionamiento".

20

25

30 La unidad absorbidora selectiva D puede consistir en dos o más unidades separadas en combinación con el fin de acondicionar el gas de chimenea antes de que éste entre en contacto con el ozono. La corriente de gas de chimenea que ahora está acondicionada, abandona la unidad absorbidora selectiva D a través de la conducción 5 y entra en contacto con el ozono procedente de la conducción 3 en donde tiene lugar una reacción entre los contaminantes que todavía quedan en la corriente de gas de chimenea y el ozono. La mezcla gaseosa resultante pasa dentro de la unidad depuradora E. Esta reacción continuará también dentro de la unidad depuradora E, si así se desea.

35 Si la unidad absorbidora selectiva D contiene una etapa de apagamiento, el agua procedente del dispositivo apagador sale a través de la conducción 6 para entrar en un recipiente de almacenamiento F para el agua, que tiene también unos medios (no mostrados) tales como unos medios de bombeo con el fin de distribuir el agua a cualquier lugar en el proceso.

La unidad depuradora E es típicamente un dispositivo depurador en húmedo, que puede ser una columna llena con empaquetaduras, una columna de atomización, una columna con platos perforados o un dispositivo depurador del tipo de platos de burbujeo. Alternativamente, la unidad depuradora puede ser un dispositivo depurador de tipo seco o semi-seco.

40 En la unidad depuradora E entra, a través de las conducciones 8A, 8B y 8C, el agua que se bombea desde la unidad de almacenamiento F a través de la conducción 8. Estas conducciones se conectan con unas toberas que pueden proporcionar una diversidad de modelos de atomización de agua para entrar en contacto con la corriente gaseosa que ha sido recibida dentro de la unidad depuradora. Esta depuración eliminará cualesquiera contaminantes remanentes en forma de partículas, así como los contaminantes tales como los NO_x que han sido oxidados por el ozono. La circulación de agua abandona la unidad depuradora E a través de la conducción 7 y es recogida en el dispositivo de almacenamiento F. La corriente de gas de chimenea, ahora depurada y limpia, sale de la unidad depuradora E a través de la conducción 12.

45

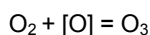
50 Refiriéndose de nuevo al tratamiento del gas de chimenea corriente arriba de su contacto con ozono, la etapa principal de los procedimientos preferidos de acuerdo con el invento consiste en acondicionar la corriente gaseosa. La etapa de acondicionamiento (o de depuración previa) puede consistir en usar un dispositivo precipitador electrostático (ESP, acrónimo de electrostatic precipitator) o cámara de bolsas para la eliminación del polvo, del material en forma de partículas o del material adsorbente. La etapa de acondicionamiento puede usar una depuración selectiva para la eliminación de SO₂ o HCl o de unos contaminantes que no deben de ser oxidados o que preferiblemente se eliminan antes de exponerlos a la acción de un reactivo oxidante. Si el gas de chimenea se produce a una temperatura elevada, la etapa de acondicionamiento se puede usar también para reducir la temperatura del gas de chimenea hasta menos que 163°C (325°F) mediante unos intercambiadores de calor indirectos o mediante un apagamiento directo o mediante un enfriamiento por evaporación. La etapa de

55

acondicionamiento puede usar una o más operaciones unitarias para alcanzar uno o más de los objetivos. Una vez que el gas ha sido acondicionado previamente, una corriente de gas portador que contiene ozono (CDA) es dispersada en el volumen del gas. El intervalo preferido de temperaturas, en el que la corriente gaseosa que contiene ozono es introducida en el gas de chimenea acondicionado, se encuentra preferiblemente entre 5 y 177°C (entre 40 y 350°F) siendo particularmente preferidas unas temperaturas más bajas situadas dentro de este intervalo.

La corriente gaseosa que contiene ozono es obtenida a partir de un subsistema en donde se produce ozono en una concentración ponderal relativamente baja haciendo circular un gran volumen de oxígeno a través de un generador de ozono comercialmente disponible, luego adsorbiendo el ozono sobre un material adsorbente tal como un gel de sílice, unas mordenitas con un alto contenido de sílice y unas zeolitas del tipo Y desaluminizadas y desorbiendo el ozono con un gas portador tal como aire seco comprimido.

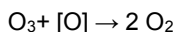
Casi todo el ozono que está en uso comercial se produce por medio de una descarga eléctrica, también denominada descarga en corona, en donde unos tubos dieléctricos de vidrio o material cerámico revestidos son ajustados dentro de unos tubos de acero inoxidable enfriados por agua, con una abertura anular (abertura de descarga) situada entre las dos superficies. Un gas que contiene oxígeno se hace pasar a través de esta abertura y, cuando se aplica una alta tensión eléctrica a través de la abertura, una parte del oxígeno se convierte en ozono



La conversión de oxígeno en ozono [O₃] requiere disociar o romper un enlace muy estable en la molécula de oxígeno y combinar este átomo de oxígeno atómico o "singlete" [O] con otra molécula de oxígeno [O₂]. Cuando se aplica una alta tensión eléctrica a través de una abertura de descarga, se producen unas colisiones entre electrones y moléculas de oxígeno. Una pequeña fracción de estos electrones tiene una suficiente energía cinética (de aproximadamente 6 ó 7 eV) para disociar a la molécula de oxígeno con el fin de formar ozono, mientras que los restantes electrones liberan su energía en forma de calor.



Debido a la descarga en corona, la concentración de ozono aumenta a lo largo de toda la longitud del tubo. Es probable que la concentración del ozono que sale por el tubo en unos generadores de ozono de una sola pasada se encuentre situada alrededor de la concentración calculada nominal. Por lo tanto, para 10 a 12 % en peso de ozono como concentración nominal, hay una molécula de ozono por cada 10 a 15 moléculas de oxígeno. El oxígeno singlete es un potente reactivo oxidante así como un agente reductor. La colisión de un oxígeno singlete [O] con ozono [O₃] puede transformar a la molécula de ozono de retorno en una molécula de oxígeno. Los electrones que se están moviendo rápidamente colisionan también con el ozono, destruyendo una parte de él. Aquí se presenta una reacción simplificada.



Los mecanismos propuestos de destrucción parcial del ozono dentro del generador de ozono son muy complejos y no han sido comprendidos con demasiada claridad. Sin embargo, la experiencia práctica de hacer trabajar un equipo para la generación de ozono es que el consumo específico de energía aumenta con un aumento en la concentración del ozono producido. La Figura 2 representa una típica curva de consumo específico de energía de un generador de O₃ disponible con los conocimientos actuales del estado de la técnica.

Así, si en el generador A de ozono se produce ozono en una concentración de 5 ó 6 % en peso, en lugar de 10-12 % en peso, puede haber unos ahorros de 40 % en el consumo de energía, pero esto requerirá el doble de cantidad de oxígeno gaseoso.

Aproximadamente un 95 % o más del ozono usado comercialmente se emplea en unas instalaciones de tratamiento de agua potable, de blanqueo, de desinfección y de tratamiento de aguas residuales. En todas estas aplicaciones el ozono es transferido a una fase líquida mediante un equipo de puesta en contacto entre un gas y un líquido. El proceso puede perder eficacia si el ozono es suministrado en la mitad de la concentración y en el doble del caudal. Además, el costo del oxígeno anula los ahorros de energía. En contraste con esto, para una aplicación de oxidar contaminantes en el gas de chimenea, la corriente que contiene ozono es distribuida uniformemente en la corriente gaseosa circulante. La concentración de ozono después de haber mezclado es de unos pocos cientos de ppm (partes por millón) que luego reacciona con los contaminantes. De hecho, la eficiencia del proceso mejora puesto que se duplica el volumen de la corriente gaseosa que contiene ozono, causando una mejor mezcladura con la corriente de gas de chimenea.

En el procedimiento mejorado de acuerdo con el invento, la corriente de oxígeno que contiene ozono, que sale del generador A de ozono, es alimentada dentro del dispositivo B de separación, que transfiere ozono a la corriente de gas portador y recicla la mayor parte del oxígeno de retorno a la corriente de alimentación del generador de ozono. Este sistema de separación consiste, en una forma de realización, en unos lechos adsorbentes, unas válvulas de conmutación, unos depósitos amortiguadores y unos controladores de procesos. Se adsorbe ozono a una presión

más alta sobre el lecho adsorbente durante la primera parte del ciclo y, cuando se han saturado los lechos, el ozono se desorbe a una presión más baja y se transporta fuera del recipiente por medio del gas portador tal como aire seco comprimido.

5 Después del ciclo de desorción, el lecho es anegado con oxígeno para repeler al nitrógeno que se encuentra sobre el adsorbente y se repite el ciclo de adsorción de ozono. La corriente gaseosa procedente de este ciclo de anegamiento está enriquecida con oxígeno y se puede usar en cualquier lugar para hacer ganar valor al aire enriquecido en una combustión en la caldera o en el horno o en una operación de FCC (craqueo catalítico fluidizado) en una refinería o se puede reciclar al ciclo de alimentación del generador de oxígeno. Una práctica bien conocida
10 consiste en complementar la alimentación de oxígeno puro al generador de ozono con una pequeña corriente de nitrógeno (de 0,5 a 3 % en volumen). Se requiere que la pequeña cantidad de nitrógeno sea añadida o bien periódicamente o bien continuamente para retener la eficiencia del generador.

15 En lugar de añadir nitrógeno, alguna cantidad del gas procedente del ciclo de anegamiento se puede reciclar al generador con el fin de ahorrarse la provisión de una alimentación separada de N₂. En vez de ser usada como una corriente de reciclado, la corriente de oxígeno procedente del sistema de separación puede ser recogida con otro par que consta de un generador de ozono y de un sistema de separación. Prácticamente, de 3 a 4 de tales sistemas pueden ser colocados en serie con un generador que tiene un tamaño gradualmente más pequeño, usando la misma alimentación de oxígeno sin reciclar.

20 El gas de purga (portador) es típicamente aire seco comprimido que se ha producido o bien como una parte del sistema de generación de oxígeno, de una adsorción oscilante en vacío (VSA = acrónimo de vacuum swing adsorption) o de un generador criogénico de oxígeno, o se ha producido en un sistema autónomo en donde se seca aire comprimido a través de un sistema de membranas o de adsorción. En un sistema de generación criogénica de oxígeno se puede usar el nitrógeno de desecho también para purgar los lechos adsorbentes. Se explica más adelante la preferencia que se da al aire seco y limpio o al nitrógeno como el gas de purga.

25 En la aplicación a la oxidación de un gas de chimenea, la zona de generación de ozono puede estar situada muy lejos del lugar de uso. Por lo tanto, es importante que el ozono transportado sea estable hasta que llegue al lugar de uso. El ozono puede ser transportado a través de una tubería a lo largo de una larga distancia. La descomposición del ozono depende de la presión, de la temperatura, de la concentración y del tipo de gas con el que éste es diluido.

La ecuación de descomposición es la siguiente:



en donde M es el resto de moléculas gaseosas que son distintas del ozono. Una investigación publicada sugiere que el ozono en nitrógeno es más estable en comparación con el ozono en oxígeno. También, cuando la presión parcial del ozono es reducida a la mitad, hay menos moléculas que estén lo suficientemente cercanas en la fase gaseosa para que colisionen. Por lo tanto, el ozono en aire seco comprimido a la mitad de la presión parcial es mucho más estable en comparación con el ozono en O₂ a la presión del generador. La estabilidad del ozono es particularmente importante puesto que muchos procesos industriales en los que es necesario el tratamiento de los gases de chimenea, se realizan dentro de unos recipientes que no están protegidos con respecto de la intemperie. Unas corrientes gaseosas que contienen ozono, que se transportan por una tubería en las estanterías de tuberías son expuestas a la luz solar y a unas temperaturas veraniegas que afectan gravemente a la estabilidad del ozono.

40 La corriente gaseosa que contiene ozono es introducida preferiblemente dentro del conducto de reacción a través de unos cabezales distribuidores que están provistos de toberas. El tamaño de las toberas depende de la presión del gas y de la demanda de ozono. Puesto que la demanda de ozono puede ser relativamente pequeña, en unos procedimientos anteriores ha sido necesario adoptar unas toberas con unos tamaños particularmente pequeños de los orificios. Como resultado de ello, el gas que contiene ozono circula fuera de las toberas a una alta velocidad. Si el ozono es transportado en oxígeno, la consecuencia de ello será que las toberas tienen que ser producidas típicamente a base de un material "exótico". En el procedimiento mejorado de acuerdo con el invento, el caudal del gas portador puede ser el doble del caudal en un convencional proceso de oxidación que está basado en O₃ y la presión gaseosa es típicamente más baja (alrededor de 1,7 bares (10 psig) en comparación con 2,2 hasta 2,7 bares (de 18 a 25 psig). Las toberas pueden tener por lo tanto unos orificios mayores. La velocidad con la que este gas portador es estrangulado a través de los orificios es más pequeña y si el gas portador es nitrógeno o el CDA no hay generalmente necesidad de utilizar unos materiales exóticos para las toberas. Por lo demás, un gas portador con un caudal mayor se mezcla con más facilidad y de una manera uniforme en el gas de chimenea. Un orificio de mayor tamaño disminuye también la probabilidad de una obstrucción con polvo y humedad en la fase del gas de chimenea.

55 Otra ventaja consiguiente se consigue en el procedimiento mejorado. La etapa real de introducir el ozono dentro del conducto de reacción puede someter al ozono a unas condiciones que favorezcan su descomposición. En general, una concentración ponderal más alta, una presión más alta, un caudal más bajo, una concentración de oxígeno más alta y una temperatura más alta favorecen en su totalidad la descomposición del ozono. Todos estos cinco factores,

por lo tanto, colaboran para trabajar contra la estabilidad de ozono. El procedimiento mejorado de acuerdo con el invento hace posible contrarrestar todos estos factores, lo que conduce a menos destrucción del ozono de una manera o bien directa o indirecta.

5 Es deseable asegurarse de que el ozono se mezcle bien con el gas de chimenea. Si el gas portador que contiene ozono no se mezcla adecuadamente con el gas de chimenea, las moléculas de ozono no obtienen la posibilidad de chocar con los contaminantes con el fin de oxidar a una corriente mezclada incompletamente, que circula a través de un conducto o de un recipiente, dando como resultado una cantidad más alta de ozono que no ha reaccionado y de contaminantes y una pérdida de eficiencia. En el caso en el que la temperatura del gas de chimenea no se haya disminuido en una etapa de acondicionamiento previo de un gas, y en el que el ozono se distribuya a unas
10 temperaturas situadas por encima de 93,33 °C (200°F) con las que la mezcla no es adecuada, se destruye una significativa cantidad del ozono sin oxidar a los contaminantes. Una buena mezcla del ozono con el gas de chimenea se puede conseguir introduciendo el ozono a través de los orificios de una rejilla que están dispersados a lo largo de toda la sección transversal del conducto. Otra alternativa consiste en introducir el ozono radialmente dentro del conducto.

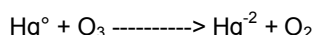
15 El gas de chimenea tiene preferiblemente un período de tiempo de retención previamente determinado en el conducto y/o en el recipiente. El N₂O₅ es una molécula muy sensible térmicamente y tiene una baja estabilidad. Sin embargo, con agua o con un metal alcalino o material alcalino, ella forma un enlace bastante estable. Al desarrollar el procedimiento mejorado de acuerdo con el invento con el fin de oxidar los NO_x para dar el N₂O₅, preferiblemente hay un mínimo de retromezcladura en el conducto o en el recipiente de reacción.

20 Con el fin de reducir al mínimo la retromezcladura, se puede aplicar el recurso de emplear unas palas giratorias o cambiar de otra manera la dirección de la circulación del gas de chimenea cuando éste ha sido introducido en el recipiente. Si se desea, se pueden usar unos métodos de CFD para diseñar el conducto de reacción incluyendo sus entradas y salidas. El proceso de diseño por CFD puede implicar típicamente rastrear la distribución de períodos de salida del gas que sale del reactor. En general, dicha enseñanza se puede usar con preferencia para el tiempo de
25 permanencia o el tiempo de retención con el fin de conseguir el diseño óptimo.

Las reacciones en la fase gaseosa, para la oxidación de NO_x con ozono se resumen a continuación:



Otros contaminantes tales como el mercurio elemental se oxidan también en el dispositivo de oxidación.



40 El reactor puede ser un conducto situado corriente arriba del recipiente de depuración, en el recipiente de depuración propiamente dicho o en un recipiente separado que está situado aguas arriba del recipiente de depuración. Es importante que la mayor parte de la oxidación se realice antes de que el gas de chimenea sea sometido a la acción de un medio de depuración. Si una región del recipiente de depuración, por ejemplo su sección de fondo, se usa como el reactor, se debe de tener cuidado de reducir al mínimo el contacto con el medio de depuración.

45 Se ha encontrado que es despreciable la oxidación del SO₂ para formar SO₃ en el reactor. Son los óxidos superiores de nitrógeno, en particular el N₂O₅, los que resultan más solubles y más reactivos. Por lo tanto, debería de evitarse cualquier contacto con un medio de depuración hasta que se haya producido la cuantía requerida de oxidación en el volumen del gas.

50 El depurador puede ser de un tipo seco o semi seco cuando se usan como material absorbente unos carbonatos, bicarbonatos, óxidos o hidróxidos de metales alcalinos o alcalino térreos, o puede ser un dispositivo depurador en húmedo. El dispositivo depurador en húmedo puede emplear unas columnas rellenas con empaquetaduras, unas columnas de atomización, unas columnas con unos platos perforados, o unos platos de burbujeo. El empaquetamiento puede realizarse al azar o de un modo estructurado. El agua para un dispositivo depurador en húmedo es proporcionada típicamente por unas toberas de atomización que forman una cortina de agua con cualquier forma apropiada, por ejemplo, la de un abanico aplanado, un cono hueco o un cono macizo. Los
55 dispositivos depuradores pueden tener unas paredes mojadas para su protección contra el polvo y la corrosión.

Cualquier dispositivo depurador, seco o húmedo, puede ser configurado o reconfigurado con facilidad para depurar unos contaminantes oxidados. El dispositivo depurador puede comprender uno o más recipientes de depuración. El volumen de oxidación puede estar situado dentro de un único recipiente, en donde en un primer volumen se realiza una primera atomización o un proceso similar para acondicionar previamente el gas y en un segundo volumen sin atomización que proporciona el espacio para oxidar a los contaminantes.

Aunque generalmente se ha de preferir un único recipiente que incorpora tanto el reactor de ozonización como un dispositivo depurador situado corriente abajo, se ha de tener cuidado de evitar un entremezclamiento del líquido del depurador y del gas de chimenea con el gas oxidado (o con el ozono propiamente dicho). Desde luego, no consiguen este objetivo los sistemas conocidos en los que el volumen de oxidación está supuestamente libre de un líquido absorbente. La manera más simple de juzgar esto es examinar un gráfico de la eliminación de los NO_x en función de la relación de O_3 / NO_x o un gráfico de la eliminación de los NO_x en comparación con la energía en KWhr / lb (1 lb = 0,454 kg) de NO_x eliminado. Para una cantidad de los NO_x de entrada situada entre 50 y 5.000 PPMV, si es pronunciada la pendiente de la curva entre una eliminación de 70 a 90 %, el volumen de oxidación está exento de gotitas del material absorbente. Suponiendo que la totalidad de los NO_x de entrada es NO , la segunda observación consiste en que con un aumento en la relación de O_3/NO_x , la eliminación de los NO_x se aproxima casi a un 100 %, mientras que la pendiente de la curva es aplanada entre un 70 y un 90 %, lo que significa que el ozono y el NO_2 están siendo depurados dentro del reactor de oxidación y, según se va agotando el ozono en el reactor, la oxidación de los NO_x ya no es capaz de proseguir más adelante que del NO_2 .

La Figura 3 ilustra tres ejemplos. El primero de ellos es uno que consiste en una cámara de oxidación dispuesta por separado con respecto del recipiente depurador. Este ejemplo es representado por la línea continua de la izquierda. La pendiente pronunciada de esta línea indica que se había producido una oxidación de los NO_x en el reactor, tal como se pretendía, y que casi la totalidad de los NO_x se podría convertir en óxidos de mayor valencia, que podrían ser eliminados en el dispositivo depurador. El segundo ejemplo es el caso de un dispositivo absorbedor vertical en donde la cámara más baja es la sección de oxidación y un chorro atomizado de material absorbente se introduce por encima del volumen de oxidación en una envoltura cilíndrica y se representa por la línea interrumpida. El chorro atomizado en la parte del material absorbedor del recipiente es proyectado desde el centro hasta la pared y el reactivo y el material absorbente circulan a lo largo de la pared de esta envoltura cilíndrica. Se cree que no caen gotitas dentro del volumen de reacción. Sin embargo, la pendiente de la línea aplanada interrumpida indica que, de hecho, las reacciones de oxidación están siendo interferidas con unas gotitas de material absorbente procedentes de la sección de depuración, que caen dentro del volumen de reacción. Como resultado de esto, algo del ozono es depurado en el reactor y un aumento de la alimentación de ozono aporta una mejoría marginal en la eficiencia de eliminación. El tercer ejemplo es el caso de un dispositivo depurador horizontal con dos boquillas de atomización de tipo de abanico aplanado. El ozono se introdujo corriente abajo de la primera tobera de atomización con apagamiento pero corriente arriba de la segunda. El tercer ejemplo está representado por la línea llena del lado derecho en la Figura 3. Se puede inferir, a partir de la forma de la línea llena del lado derecho en la Figura 3, que no era adecuado el volumen de reacción entre las dos atomizaciones y que la entrada del agua dentro de él reduce la eficiencia de la oxidación. Sin embargo, no hay muchas gotitas de material absorbente entre las primeras dos atomizaciones puesto que la cámara es horizontal. Como resultado de ello, la pendiente es más pronunciada que en el segundo ejemplo, hasta que la eliminación de los NO_x alcanza de un 87 a un 90 %, pero no tan pronunciada como en el primer ejemplo.

El procedimiento mejorado de acuerdo con el invento hace posible conseguir una mejoría en la eficiencia mediante reducción de las necesidades de energía en un 5 hasta un 20 % o hace posible un consumo reducido de ozono.

En un procedimiento de acuerdo con el invento, que usa un dispositivo depurador en húmedo, mientras que se están depurando los NO_x , SO_x y otros contaminantes, el oxígeno procedente del gas que es portador del ozono y el procedente del gas de chimenea se disuelve en el líquido de depuración y tiene el efecto de oxidar a los aniones de sulfito y bisulfito que se forman allí. Aunque una oxidación del sulfito y del bisulfito con dicho oxígeno es más lenta que lo que se conseguiría mediante el ozono, ella agota la cantidad de sulfitos y bisulfitos libres. El procedimiento mejorado de acuerdo con el invento hace posible trabajar con un gas portador que tiene una concentración reducida de oxígeno, reduciendo de esta manera el agotamiento de los sulfitos y bisulfitos.

En otro ejemplo, un caudal de 447.000 kg/hora (1.000.000 lbs/hora) de NO_x por hora del gas de chimenea que contiene de 750 a 800 PPMv de SO_x y 220 PPMv de NO_x se depuró previamente en un tipo de depurador previo radial situado dentro de un conducto, que estaba unido a un recipiente de depuración cilíndrico vertical (PPMv es el acrónimo de parts per million by volume, es decir partes por millón en volumen). El gas de chimenea previamente depurado, que está casi saturado a aproximadamente 165°F, se mezcló con una corriente de ozono en un gas portador (aire seco comprimido) y se introdujo dentro de un recipiente depurador principal. La sección cilíndrica de fondo del recipiente de depuración tenía un sumidero colector de líquido. Se hizo que la corriente de gas de chimenea existente en la sección de fondo girase alrededor de la sección de depuración y se desplazase hacia arriba en dirección a una sección superior del dispositivo depurador. Una placa desviadora de la circulación ayudaba a reducir la retromezcladura y se oxidó una cantidad sustancial de los NO_x en la sección de fondo. El gas oxidado se puso en contacto con una solución de depuración que contenía un hidróxido, un carbonato, un bicarbonato, un sulfito

5 o un bisulfito de un metal alcalino en la sección de depuración. Las paredes del dispositivo depurador se lavaron con el líquido de depuración con el fin de reducir la corrosión y la acumulación de partículas. La corriente gaseosa tratada que salía del dispositivo depurador contenía menos que 10 PPMv de los NO_x. La Figura 4 compara el consumo de energía por unidad de peso de los NO_x en este ejemplo del procedimiento de acuerdo con el invento, con un típico análisis por CFD en el diseño de la circulación de la sección de oxidación y unos ahorros de energía debidos a mejoras que se han descrito en el procedimiento mejorado.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para eliminar contaminantes, que comprenden unos óxidos de nitrógeno (NO_x) procedentes de una corriente de gas de chimenea de un proceso industrial, que incluye las etapas de:
 - 5 a) alimentar una corriente gaseosa que contiene oxígeno a un generador de ozono, generando de esta manera una corriente gaseosa que contiene ozono, en donde la corriente gaseosa que contiene ozono contiene 6 % en peso o menos de ozono;
 - 10 b) dirigir dicha corriente gaseosa que contiene ozono a una unidad para la separación de gases con el fin de separar oxígeno a partir de dicha corriente gaseosa que contiene ozono, en donde la etapa de separar oxígeno a partir de dicha corriente gaseosa que contiene ozono comprende adsorber el ozono procedente la corriente gaseosa que contiene ozono sobre un material adsorbente y someter al material adsorbente a la acción de una circulación de un gas portador de manera tal que se desorba el ozono llevándolo dentro del gas portador y de esta manera se forme una corriente de gas portador que contiene ozono;
 - c) emplear dicho oxígeno que se ha separado para generar una cantidad adicional de ozono, para el proceso;
 - 15 d) alimentar dicha corriente de gas de chimenea procedente de un proceso industrial a un reactor para el gas de chimenea;
 - e) alimentar la corriente de gas portador que contiene ozono a dicho reactor para el gas de chimenea, en donde el ozono reacciona con los óxidos de nitrógeno presentes en dicha corriente de gas de chimenea para formar N₂O₅, que se caracteriza porque la corriente de gas portador es aire seco limpio o una corriente de nitrógeno, y la corriente de gas portador que contiene ozono, que se alimenta al reactor para el gas de chimenea, contiene 6 % en peso o menos de ozono.
 - 20
2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el gas que contiene oxígeno, que se alimenta, es aire u oxígeno.
3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en donde el aire que se alimenta es aire seco comprimido.
4. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el material adsorbente se selecciona entre el conjunto que se compone de un gel de sílice, una zeolita del tipo Y desaluminizada y unas mordenitas con un alto contenido de sílice.
- 25
5. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el gas de chimenea es reducido en su temperatura hasta 163 °C (325°F) o menos corriente arriba del reactor para el gas de chimenea.
- 30
6. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que el N₂O₅ es eliminado desde el gas de chimenea por depuración.
7. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el reactor para el gas de chimenea tiene una situación dentro de un dispositivo depurador que se hace trabajar para eliminar el N₂O₅ desde el gas de chimenea.
8. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, que comprende además las etapas de:
 - 35 (f) introducir un líquido reactivo dentro de dicho reactor para el gas de chimenea con el fin de convertir a los productos de reacción de ozono y a dichos contaminantes en unos ácidos diluidos;
 - (g) adsorber dichos ácidos diluidos dentro de agua líquida, convirtiendo de esta manera a dichos ácidos diluidos en unas sales; y
 - 40 (h) descargar dicha corriente de gas de chimenea que ahora está sustancialmente libre de contaminantes desde dicho reactor para el gas de chimenea.
9. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en donde dicho reactivo líquido es una sosa cáustica, o unos carbonatos, bicarbonatos o hidróxidos de calcio, magnesio, potasio o amoníaco.
- 45
10. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8 o la reivindicación 9, en donde dichos ácidos diluidos se seleccionan entre el conjunto que se compone de HNO₃, H₂SO₃ y H₂SO₄.

11. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 hasta 10, en donde dichas sales se seleccionan entre el conjunto que se compone de nitratos, sulfitos y sulfatos.

5 12. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en donde dicho ozono se introduce de manera uniforme por toda la sección transversal del reactor para el gas a través de una rejilla o se introduce radialmente.

13. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en donde el reactor para el gas de chimenea está en la forma de un conducto.

FIG. 1

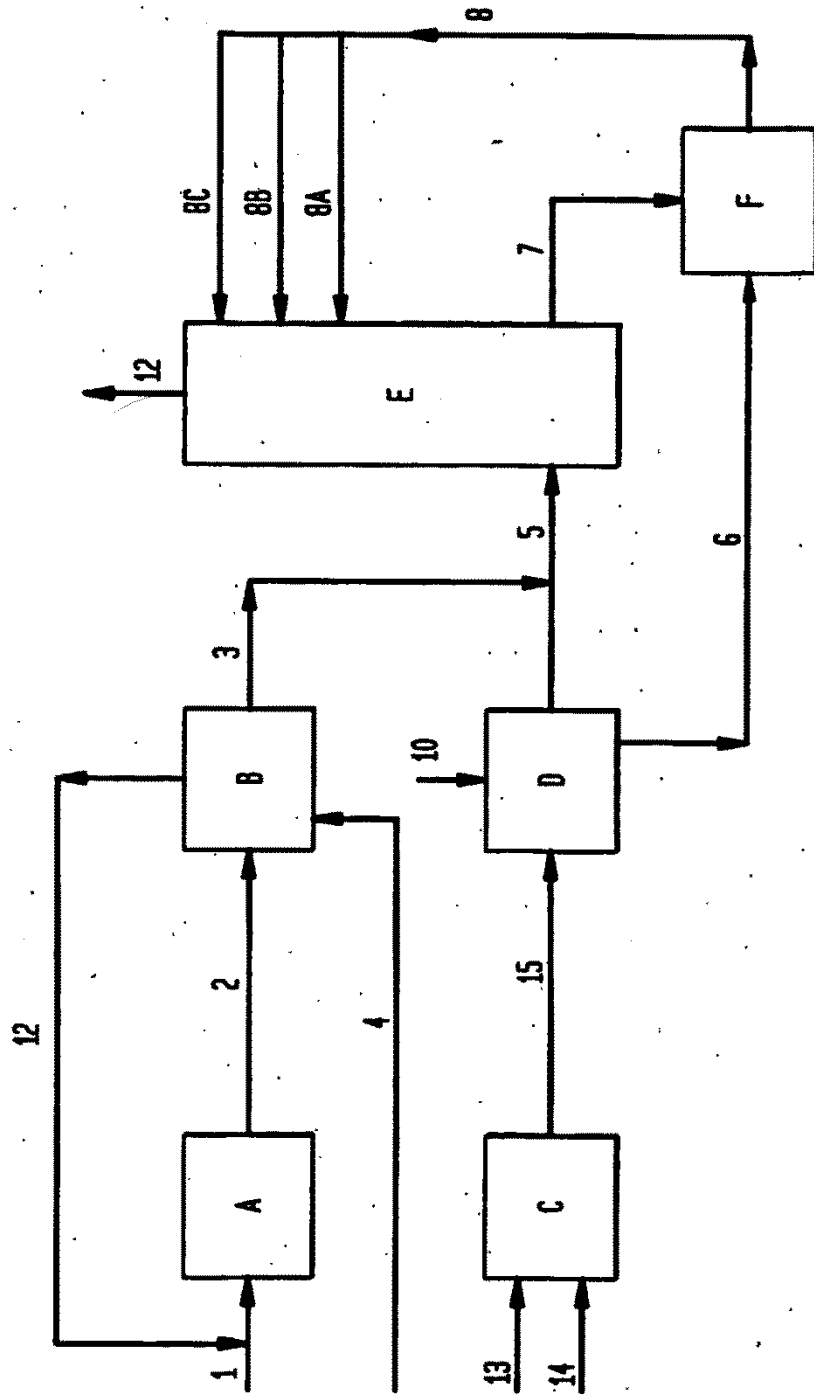


FIG. 2
CONSUMO ESPECÍFICO DE ENERGÍA

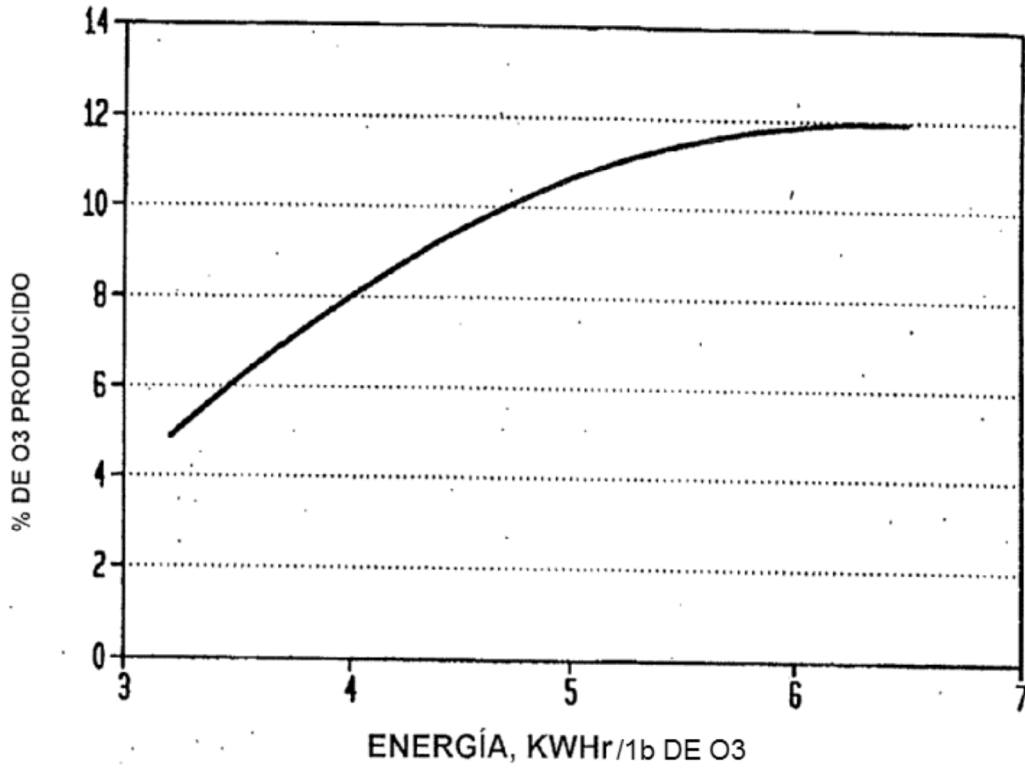


FIG. 3
ELIMINACIÓN DE LOS NOx EN UNA CÁMARA DE OXIDACIÓN

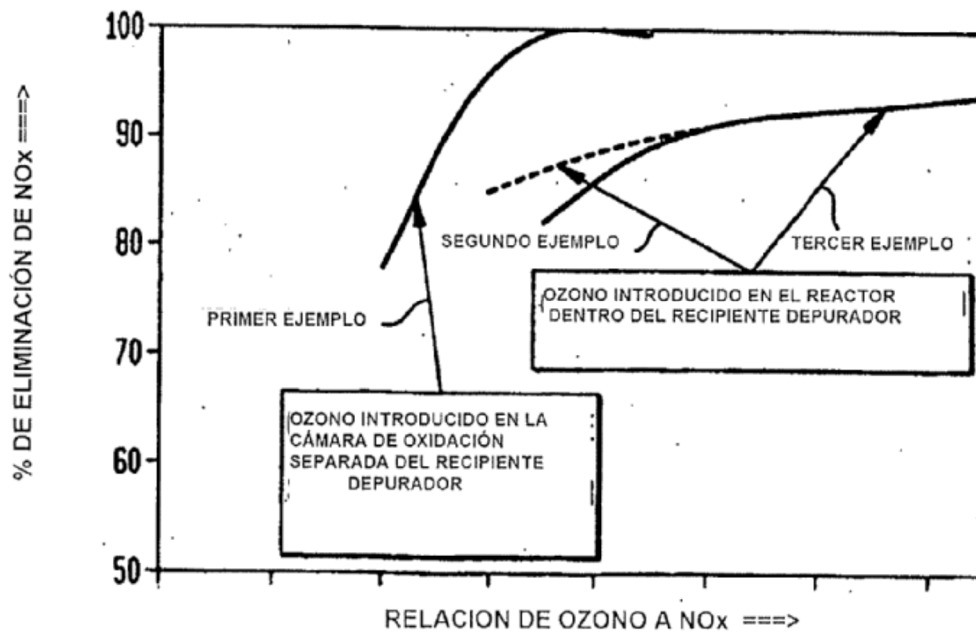


FIG. 4

