

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 588 371**

51 Int. Cl.:

B01D 53/64 (2006.01)

B01D 53/50 (2006.01)

B01D 53/77 (2006.01)

B01D 53/86 (2006.01)

B01D 53/94 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.02.2009 PCT/JP2009/053575**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.09.2009 WO09107731**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.02.2009 E 09716136 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.06.2016 EP 2248574**

54 Título: **Proceso y equipo para el tratamiento de gases de escape**

30 Prioridad:

28.02.2008 JP 2008047460

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

02.11.2016

73 Titular/es:

**MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD. (100.0%)
16-5, Konan 2-chome Minato-ku
Tokyo 108-8215, JP**

72 Inventor/es:

**NOCHI, KATSUMI;
OBAYASHI, YOSHIAKI;
KIYOSAWA, MASASHI y
HONJO, SHINTARO**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 588 371 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

Proceso y equipo para el tratamiento de gases de escape

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un método y un aparato para tratar gases de escape mediante la eliminación de óxido de nitrógeno, óxido de azufre y mercurio de gases de escape procedentes de un aparato de combustión como una caldera.

10

Antecedentes de la técnica

Entre los métodos para tratar gases de escape donde se elimina el NO_x de los gases de escape en una unidad de reducción por desnitración y a continuación se elimina el SO_2 en una unidad de desulfuración por vía húmeda usando una solución absorbente alcalina como absorbente, se ha investigado un método para tratar mercurio metálico y compuestos de mercurio (denominado a partir de ahora en el presente documento, de forma colectiva como mercurio, salvo que se indique otra cosa) en los gases de escape a la vez que se realiza la desnitración y la desulfuración, al mismo tiempo.

15

20

En los gases de combustión, el mercurio se encuentra en forma de mercurio metálico, que es insoluble en agua, y como cloruro de mercurio, que es soluble en agua. Cuando está en forma de mercurio metálico, el mercurio es difícil de disolver en el agua. Cuando el mercurio está en la forma metálica, la eficacia de eliminación del mercurio en una unidad de desulfuración por vía húmeda disminuye. Por el contrario, cuando el mercurio está en forma de HgCl o HgCl_2 , el HgCl o HgCl_2 de los gases de escape se puede disolver en agua a través del contacto gas-líquido en la unidad de desulfuración por vía húmeda, y de esta forma se puede eliminar el mercurio. En otras palabras, si el mercurio metálico se puede convertir en cloruro de mercurio en presencia de un catalizador tal como un catalizador de desnitración, el mercurio se puede eliminar en la unidad de desulfuración situada corriente abajo.

25

30

Un ejemplo de dicho método convencional para tratar los gases de escape utilizando este esquema se describirá con referencia a la Fig. 3. En la Fig. 3, un suministro puntual de NH_3 20 y un suministro puntual 21 se proporcionan en la línea de flujo desde la caldera 10 a la unidad de desnitración por reducción 60. En el suministro puntual de NH_2O , el NH_3 suministrado desde un depósito de NH_3 30 se inyecta en los gases de escape. En el suministro puntual 21, un agente clorante de mercurio tal como HCl se inyecta en los gases de escape desde un depósito 40 para suministrar el agente clorante de mercurio. El gas de escape procedente de la caldera 10 se introduce en la unidad de desnitración por reducción 60. En la unidad de desnitración por reducción 60, el NH_3 y NO_x de los gases de escape donde se inyecta NH_3 y HCl reaccionan entre sí y, simultáneamente, el Hg metálico se oxida a HgCl_2 en presencia de HCl . Tras pasar por un calentador de aire 70 y un recuperador de calor 80, la ceniza y el polvo se eliminan en un colector de polvo 90. Después, el SO_2 y HgCl_2 de los gases de escape se eliminan simultáneamente en una unidad de desulfuración por vía húmeda 100. En ese momento, los gases de escape que han pasado por la unidad de desnitración por reducción 60 tienen una cantidad excesiva de HCl , pero este no sale por la chimenea, ya que el HCl queda absorbido por una solución acuosa alcalina tal como una lechada de cal en la unidad de desulfuración 100. Junto con el método anteriormente descrito, se ha propuesto un sistema donde un agente de cloración como HCl se pulveriza corriente arriba de un catalizador de desnitración para oxidar (clorar) el mercurio del catalizador, y a continuación el mercurio se elimina en una unidad de desulfuración por vía húmeda situada corriente abajo (véase, por ejemplo, la Bibliografía de patentes 1).

35

40

45

Bibliografía de patentes 1: Documento JP 10-230137 A (US 6 638 485 B1)

Divulgación de la invención

50

Problemas que debe resolver la invención

Sin embargo, existe el problema de que la reacción de cloración del mercurio contenido en los gases de que se produce sobre el catalizador de desnitración está inhibida por los componentes parcialmente quemados (CO , hidrocarburos, también denominados, en lo sucesivo, por el acrónimo HC) del carbón o similares. Como los componentes parcialmente quemados impiden la reacción de cloración del mercurio, debe añadirse una cantidad importante del agente clorante de mercurio para clorar el mercurio contenido en los gases de escape. En particular, en el caso de un carbón con un bajo contenido en Cl , se debe suministrar una cantidad excesiva de un agente clorante de mercurio tal como HCl a los gases de escape para mantener la tasa de conversión a cloruro de mercurio. Además, para vaporizar el HCl , se necesita una fuente de calor de alta temperatura, vapor, o similares. Adicionalmente, además del NH_3 , que se considera peligroso en las plantas de generación de energía eléctrica, se utiliza el HCl , fuertemente corrosivo, que induce la corrosión de los materiales, presentando de esta forma problemas de un aumento en los costes de instalación y almacenamiento.

60

65

De acuerdo con ello, un objeto de la presente invención es proporcionar un método y un aparato para tratar gases de escape que pueda reducir la cantidad de agente halogenante de mercurio fuertemente corrosivo, tal como un

agente clorante de mercurio que se debe añadir al tratamiento de los gases de escape que tenga una elevada eficacia de eliminación del mercurio. El documento US 6638485 divulga un proceso para tratar un gas de escape contaminado con polvo, Hg, NOx, y SOx añadiendo un agente clorante de mercurio, tales como, por ejemplo, HCl, NH4Cl, o Cl2, y amoníaco a los gases de escape de tal forma que el mercurio de los gases de escape se convierta en HgCl2. El polvo, HgCl2, NOx, NH3, y SOx contenido en los gases de escape se puede hacer pasar a continuación por un reactor que contiene un catalizador tal como, por ejemplo, V2O5 y/o MoO3 suportado en TiO2, que acelera la reacción entre el NOx y NH3 lo que da como resultado la formación de N2 y H2O. El gas de escape que contiene HgCl2 y SOx se hace pasar a continuación por una torre de lavado en donde el gas se lava con soluciones acuosas de absorbentes tales como CaCO3 y Ca(OH)2, de forma que el HgCl2 y el SOx se extraigan de los gases de escape. El gas de escape limpio se descarga por una chimenea.

Medios para resolver los problemas

Para conseguir el objeto anteriormente descrito, de acuerdo con la presente invención, se proporciona un método para tratar gases de escape de combustión procedentes de una caldera de acuerdo con la reivindicación 1 y se proporciona un aparato para tratar gases de escape de combustión procedentes de una caldera de acuerdo con la reivindicación 6.

El método para tratar los gases de escape incluye preferentemente además una etapa de puesta en contacto de los gases de escape con un catalizador de reducción de SO3 después de la adición del agente clorante de mercurio y amoníaco, pero antes de la desnitración por reducción. Adicionalmente, el agente halogenante de mercurio es preferentemente cloruro de amonio o HCl. Además, es preferible que el catalizador de oxidación de CO/HC sea un catalizador que comprende: al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste de TiO2, SiO2, ZrO2 Al2O3 y zeolita como soporte; y al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste de Pt, Ru, Rh, Pd, Ir, Au, Ag, V, W, Mo, Ni, Co, Fe, Cr, Cu y Mn como sustancia activa, donde la sustancia activa está soportada sobre el soporte.

Efectos de la invención

De acuerdo con un método para tratar gases de escape de la presente invención, los componentes parcialmente quemados contenidos en los gases de escape se extraen con un catalizador de oxidación CO/HC y, a continuación, los gases de escape se someten a una desnitración por reducción en presencia de un catalizador sólido. Por lo tanto, se puede evitar la inhibición de la reacción de halogenación del mercurio por CO y HC, y la reacción de halogenación del mercurio se puede llevar a cabo eficazmente con una pequeña cantidad de agente halogenante de mercurio. Esto posibilita reducir la cantidad de HCl fuertemente corrosivo utilizado como agente halogenante de mercurio. Por tanto, se puede disminuir la preocupación por la corrosión de los gases de combustión. Adicionalmente, se posibilita suprimir la energía utilizada para una fuente de calor, vapor, o similar necesaria para vaporizar el HCl.

Breve descripción de los dibujos

[Fig. 1] La Fig. 1 es un diagrama esquemático que muestra un aparato para tratar gases de escape
 [Fig. 2] La Fig. 2 es un diagrama esquemático que muestra otra realización de un aparato para tratar gases de escape de acuerdo con la presente invención.
 [Fig. 3] La Fig. 3 es un diagrama esquemático que muestra un ejemplo de un aparato convencional para tratar gases de escape.

Explicación de los números de referencia

10	Caldera
20	Suministro puntual de NH3
21	Suministro puntual de agente halogenante de mercurio
30	Depósito de NH3
40	Depósito de agente halogenante de mercurio
41	Válvula de control corriente arriba
43	unidad de control del suministro puntual de agente halogenante corriente arriba
44	Monitorización de agente halogenante de mercurio
50	Catalizador de oxidación de CO/HC
60	Catalizador de desnitración
70	Calentador de aire
80	Recuperador de calor
90	Colector de polvo
100	Unidad de desulfuración
110	Monitor de Hg
120	Recalentador
130	Chimenea

Mejores modos de llevar a cabo la invención

Se describirá una realización de un aparato para tratar gases de escape de acuerdo con la presente invención se describirá con referencia a los dibujos adjuntos. Se debe señalar que la presente invención no está limitada a las realizaciones descritas a continuación.

La Fig. 1 muestra esquemáticamente un aparato para tratar gases de escape. Como se muestra en la Fig. 1, el presente aparato comprende una caldera 10, un suministro puntual de NH_3 20 donde se inyecta NH_3 , un punto de inyección de agente halogenante de mercurio 21 donde se inyecta un agente halogenante de mercurio, un catalizador de oxidación de CO/HC 50, una unidad de desnitración 60, un calentador de aire 70, un recuperador de calor 80, un colector de polvo 90, una unidad de desulfuración 100, un recalentador 120, y una chimenea 130, que se suministran secuencialmente en una línea de flujo de gases de escape. Al suministro puntual de NH_3 20 se conecta un depósito de NH_3 30. Al punto de agente halogenante de mercurio 21 se conecta un depósito de agente halogenante de mercurio 40. Entre el suministro puntual de agente halogenante de mercurio 21 y el depósito de agente halogenante de mercurio 40, se proporciona una válvula de control 41 de agente halogenante de mercurio que proporciona el control de la cantidad de flujo de agente halogenante de mercurio. Entre el colector de polvo 90 y la unidad de desulfuración 100, se proporciona un monitor de agente halogenante de mercurio que detecta la concentración de agente halogenante de mercurio en el gas. Entre la unidad de desulfuración 100 y el recalentador 120, se proporciona un monitor de Hg que detecta la concentración de Hg en el gas. Se proporciona una unidad de control de la cantidad de suministro de agente halogenante de mercurio que recibe los datos de detección del monitor de agente halogenante de mercurio y del monitor de Hg y que transmite, a la válvula de control corriente arriba 41, la cantidad de agente halogenante de mercurio a suministrar.

La Fig. 1 muestra que un escape de gas a tratar en la presente invención es un gas de escape procedente de la caldera 10 de las plantas de generación de electricidad térmicas, fábricas, o similares, donde los combustibles como carbón, hidrocarburos pesados, y similares, que contienen azufre, mercurio, y similares, se queman. Además, los gases de escape pueden ser gases de escape de hornos de acerías, refinerías de petróleo, fábricas petroquímicas, y similares. Preferentemente, los gases de escape a tratar son gases de escape con una concentración baja de NO_x , contienen dióxido de carbono, oxígeno, SO_x , polvo o agua, y se descargan en grandes cantidades.

100 Unidad de desulfuración

110 Monitor de Hg

120 Recalentador

130 Chimenea

Mejores modos de llevar a cabo la invención

Se describirá una realización de un aparato para tratar gases de escape de acuerdo con la presente invención se describirá con referencia a los dibujos adjuntos. Se debe señalar que la presente invención no está limitada a las realizaciones descritas a continuación.

La Fig. 1 muestra esquemáticamente una realización del aparato para tratar gases de escape. Como se muestra en la Fig. 1, el presente aparato comprende una caldera 10, un suministro puntual de NH_3 20 donde se inyecta NH_3 , un punto de inyección de agente halogenante de mercurio 21 donde se inyecta un agente halogenante de mercurio, un catalizador de oxidación de CO/HC 50, una unidad de desnitración 60, un calentador de aire 70, un recuperador de calor 80, un colector de polvo 90, una unidad de desulfuración 100, un recalentador 120, y una chimenea 130, que se suministran secuencialmente en una línea de flujo de gases de escape. Al suministro puntual de NH_3 20 se conecta un depósito de NH_3 30. Al punto de inyección de agente halogenante de mercurio 21 se conecta un depósito de agente halogenante de mercurio 40. Entre el suministro puntual de agente halogenante de mercurio 21 y el depósito de agente halogenante de mercurio 40, se proporciona una válvula de control 41 de agente halogenante de mercurio que proporciona el control de la cantidad de flujo de agente halogenante de mercurio. Entre el colector de polvo 90 y la unidad de desulfuración 100, se proporciona un monitor de agente halogenante de mercurio que detecta la concentración de agente halogenante de mercurio en el gas. Entre la unidad de desulfuración 100 y el recalentador 120, se proporciona un monitor de Hg que detecta la concentración de Hg en el gas. Se proporciona una unidad de control de la cantidad de suministro de agente halogenante de mercurio que recibe los datos de detección del monitor de agente halogenante de mercurio y del monitor de Hg y que transmite, a la válvula de control corriente arriba 41, la cantidad de agente halogenante de mercurio a suministrar.

La Fig. 1 muestra que un escape de gas a tratar en la presente invención es un gas de escape procedente de la caldera 10 de las plantas de generación de electricidad térmicas, fábricas, o similares, donde los combustibles como carbón, hidrocarburos pesados, y similares, que contienen azufre, mercurio, y similares, se queman. Además, los gases de escape pueden ser gases de escape de hornos de acerías, refinerías de petróleo, fábricas petroquímicas, y similares. Preferentemente, los gases de escape a tratar son gases de escape con una concentración baja de NO_x ,

contienen dióxido de carbono, oxígeno, SO_x, polvo o agua, y se descargan en grandes cantidades.

El amoníaco se inyecta en los gases de escape desde el depósito de NH₃ 30 de forma convencional. Como medio de inyección de NH₃, se utiliza uno fabricado a partir de una tubería de inyección de NH₃ y múltiples boquillas pulverizadoras. Como método de inyección, se puede adoptar un método donde el NH₃ se vaporiza y se diluye mediante adición de aire, gas inerte, vapor de agua, o similar al anterior, y posteriormente se inyecta. En ese caso, es eficaz disponer las boquillas de tal forma que el agente reductor pueda fluir uniformemente hasta el catalizador en el lado de corriente abajo. En algunos casos, las múltiples boquillas están dispuestas en una dirección perpendicular al flujo de gas.

Un aditivo que produce un compuesto metálico soluble en agua no está limitado solamente al agente clorante de mercurio. Se pueden usar otros agentes halogenantes no basados en cloro, como bromo y compuestos de bromo tales como HBr, Br₂, y CaBr₂. Por tanto, en la presente invención, como el aditivo inyectado para oxidar el mercurio, se pueden utilizar agentes halogenantes de mercurio basados en bromo tales como bromo, HBr, Br₂, y CaBr₂. Entre tanto, el agente halogenante de mercurio del depósito de agente halogenante de mercurio 40 se refiere a un agente clorante que produce HgCl₂ y/o HgCl cuando el mercurio de los gases de escape reacciona con el agente clorante de mercurio en presencia de un catalizador. Entre sus ejemplos se incluyen HCl, cloruro de amonio, cloro, ácido hipocloroso, hipoclorito de amonio, ácido cloroso, clorito de amonio, ácido clórico, clorato de amonio, ácido perclórico, perclorato de amonio, y sales de amina u otras sales de los ácidos anteriormente descritos.

La cantidad de agente halogenante de mercurio añadido a los gases de escape puede ser una cantidad estequiométrica de mercurio poco soluble en agua tal como mercurio metálico o un poco más de dicha cantidad. En el caso de un carbón o hidrocarburo pesado usado como combustible, la concentración del agente halogenante de mercurio añadido a los gases de escape es 1000 ppm o menos para los gases de escape, y es realmente de aproximadamente 10 a 500 ppm.

Como agente químico para la adición cuando HCl se utiliza como agente halogenante de mercurio, se pueden usar cloruro de hidrógeno o ácido clorhídrico. La concentración de ácido clorhídrico no está especialmente limitada. Por ejemplo, se puede ilustrar un ácido clorhídrico concentrado hasta un ácido clorhídrico diluido hasta aproximadamente un 5 %. Como unidad para añadir HCl a los gases de escape, se puede utilizar una bomba dosificadora para productos químicos convencionalmente disponible. Como alternativa, el HCl se puede atomizar de una forma que el HCl se pulveriza o se vaporiza usando una malla de rociadores o un vaporizador. Entre tanto, cuando se añaden sales tales como cloruro de amonio, es preferible utilizar una solución acuosa de la sal. Resaltar que, en el caso de un compuesto que se evapora (o que puede sublimar) en los gases de escape, se puede usar un compuesto que esté en estado sólido. Incidentalmente, el agente halogenante de mercurio se puede añadir antes o después de añadir el amoníaco a los gases de escape.

Como catalizador de oxidación de CO/HC 50, se pueden utilizar catalizadores de descomposición del NH₃ de uso habitual (documento JP-A 2004-237244). Específicamente, los ejemplos del catalizador de oxidación de CO/HC 50 incluyen catalizadores en que al menos uno se ha seleccionado entre el grupo que consiste de Pt, Ru, Rh, Pd, Ir, V, W, Mo, Ni, Co, Fe, Cr, Cu y Mn como sustancias activas soportado sobre al menos uno seleccionado del grupo que consiste en TiO₂, SiO₂, ZrO₂, Al₂O₃ y zeolita como soporte. Aquí, desde el punto de vista de durabilidad del óxido de azufre contenido en los gases de escape, el óxido de titanio o el óxido de silicio son especialmente preferidos para usar como soporte. Las actividades preferidas se obtienen con catalizadores donde metales nobles tales como Pt, Ru, Pd e Ir, vanadio, tungsteno, molibdeno, o similares como la especie metálica activa están soportados sobre óxidos complejos que contienen TiO₂ o SiO₂ como soporte.

En la presente invención, para aumentar el área superficial específica y la cantidad de ácido sólido del catalizador de oxidación de CO/HC, se puede usar como soporte óxido de Ti en la forma de un óxido complejo. Los ejemplos de metales que forman el óxido de titanio complejo incluyen silicio (Si), circonio (Zr), aluminio (Al), y tungsteno (W). Se pueden usar óxidos complejos de, por ejemplo, Ti y Si, Ti y Zr, Ti y Al, y Ti y W. Como es menos probable que estos óxidos complejos formen sulfatos, se puede mantener la estructura estable. Por tanto, el área superficial específica y la cantidad de sólido ácido se pueden aumentar. Además, según sea necesario, se pueden usar óxidos complejos tricomponentes tales como Ti y Si+Zr, Ti y Si+W, Ti y Si+Al, Ti y Zr+Al, y Ti y Zr+W. En el catalizador de oxidación de CO/HC de la presente invención, se puede usar al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en Pt, Ru, Rh, Pd, Ir, V, W, Mo, Ni, Co, Fe, Cr, Cu y Mn como la sustancia activa soportada sobre el soporte anteriormente descrito.

La relación de composición del catalizador utilizado en la presente invención no está especialmente limitada. Como ejemplo preferido, cuando la sustancia activa es un óxido de elementos metálicos básicos tales como V, W, Mo, Ni, Co, Fe, Cr, Cu y Mn, la composición de la sustancia activa es de 0,5 a 20 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de un soporte que consiste en un tipo de óxido u óxido complejo; como alternativa, cuando la sustancia activa es un elemento metálico noble tales como V, Ru, Rh, Pd, Ir, Au y Ag, la composición del metal es preferentemente de 0,01 a 2 partes en peso. Más específicamente, con respecto a 100 partes en peso de un soporte de TiO₂, se puede usar una composición con sustancia activa de 0,02 partes en peso de Pt (documento JP 2004-237244 A). Como alternativa, se puede utilizar un catalizador de función doble como se describe en la solicitud de

patente japonesa n.º 2007-215818 en lugar del catalizador de descomposición de NH₃.

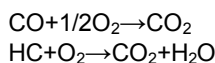
Además, se puede seleccionar cualquier forma de catalizador de oxidación CO/HC 50 de acuerdo con la configuración del sistema. Se puede adoptar una forma modelada integral, como una forma de gránulo, forma de placa, forma cilíndrica, forma corrugada, y forma de panel de abeja, por ejemplo.

Como catalizador sólido usado en la unidad de desnitración 60, se puede usar uno obtenido mediante, por ejemplo, un catalizador donde óxidos metálicos como V, W y Mo están soportados sobre un soporte como titania, sílice, circonia, óxidos complejos de los anteriores, y/o zeolita. Además, como catalizador sólido, se pueden utilizar un catalizador en forma de panel de abeja, uno formado por estratificación de dichos catalizadores, uno formado por empaquetamiento de catalizadores granulares, o similares.

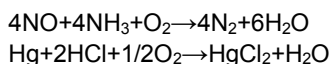
La unidad de desulfuración 100 puede ser del tipo generalmente utilizado en el tratamiento de gases de combustión como una unidad de desulfuración por vía húmeda o una unidad de desulfuración donde se proporciona una torre de refrigeración antes de la torre de absorción. Por tanto, la unidad de desulfuración 100 no está especialmente limitada, y se puede usar una unidad de desulfuración por vía húmeda generalmente disponible. Los ejemplos de solución absorbente utilizada en la desulfuración por vía húmeda incluyen soluciones acuosas de absorbentes (solución absorbente alcalina) tal como carbonato de calcio, óxido de calcio, hidróxido de calcio, carbonato de sodio, y sosa cáustica.

Tanto el recuperador de calor 80 como el recalentador 120 están compuestos por un calentador de gas que tiene un sistema donde la energía térmica se intercambia con un medio calefactor utilizado como medio del calentador de gases. Aquí, solamente es necesario que tanto el recuperador de calor 80 como el recalentador 120 aumenten o disminuyan la temperatura de los gases de escape. El recuperador de calor 80 y el recalentador 120 pueden ser sistemas independientes, o calentadores gas-gas que intercambian el calor directamente.

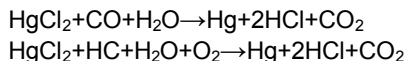
De acuerdo con la configuración anteriormente descrita, en primer lugar, NH₃ y un agente halogenante de mercurio, por ejemplo, HCl respectivamente del depósito 30 de NH₃ y el depósito 40 de agente halogenante de mercurio se suministran a los gases de escape procedentes de la caldera 10. Después, los gases de escape se introducen en la unidad que incluye el catalizador de oxidación de CO y HC, y componentes quemados parcialmente, CO y HC, de los gases de escape se oxidan. Se muestran a continuación ejemplos de las reacciones de oxidación. Destacar que el HC de los gases de escape se encuentra en forma de HCHO, C₂H₄ o C₆H₆, por ejemplo.



Los gases de escape con los componentes parcialmente quemados a oxidar se introducen en la unidad de desnitración 60. En la unidad de desnitración 60, NH₃ reacciona con NO_x, y, simultáneamente, el Hg metálico se oxida a HgCl₂ en presencia de HCl. Se muestran a continuación ejemplos de dichas reacciones.



En ese momento, el CO y HC contenidos en los gases de escape inhiben la reacción de oxidación del mercurio.



Sin embargo, el CO y HC de los gases de escape se eliminan por adelantado mediante el catalizador de oxidación. Por tanto, la inhibición de la reacción de oxidación del mercurio en la unidad de desnitración 60 se puede eliminar. A continuación, los gases de escape pasan por el calentador de aire 70, el recuperador de calor 80 y el colector de polvo 90, y se eliminan la ceniza y el polvo. Los gases de escape de los que se han extraído el polvo y la ceniza se introducen en la unidad de desulfuración 100, y el SO₂ junto con el HgCl₂ se extraen simultáneamente. El gas de escape tratado en la unidad de desulfuración 100 se libera a la atmósfera desde la chimenea 130. En el recalentador 120, los gases de escape de combustión cuya temperatura ha disminuido se calientan mediante la energía térmica recogida mediante el recuperador de calor 80 situado antes de unidad de desulfuración 100. Cuando los gases de escape de combustión se liberan, el gas se purifica y a continuación se calienta para convertirse en un gas a alta temperatura. A continuación, el gas se descarga.

Tal como se ha descrito anteriormente, de acuerdo con la presente invención, el catalizador de oxidación de CO/HC 50 se proporciona antes del catalizador de desnitración 60. Por lo tanto, la inhibición de la reacción de oxidación de mercurio con el catalizador de desnitración causada por los componentes parcialmente quemados (CO, HC) del carbón o similar se puede evitar. Como resultado, la reacción de oxidación del mercurio mediante el agente halogenante de mercurio se puede activar eficazmente.

En un aparato convencional para tratar gases de escape, los gases de escape que entran en la unidad de desnitración contienen una cantidad excesiva de agente halogenante de mercurio, que se añade mediante la unidad de pulverización de HCl/HBr, una unidad de suministro de NH₄Cl, o similares. En particular, se puede añadir una gran cantidad de agente halogenante de mercurio a los gases de salida con un contenido en Cl bajo. Por este motivo, existe la preocupación de que un HCl muy corrosivo pueda corroer el conducto de humos. Sin embargo, de acuerdo con la realización de la presente invención, la cantidad de agente halogenante de mercurio añadido para oxidar el mercurio contenido en los gases de escape se puede suprimir hasta ser una cantidad extremadamente pequeña. Como resultado, la preocupación por la corrosión del conducto de humos por el HCl fuertemente corrosivo se puede mejorar. Adicionalmente, es posible reducir la cantidad de HCl añadido como agente halogenante de mercurio así como el coste de instalación de una fuente de calor de alta temperatura, vapor, o similar para vaporizar el HCl.

Además, la presente invención se muestra en la Fig. 2. Los mismos componentes de la Fig. 1 se denotan con los mismos números de referencia, y la descripción de los mismos se omitirá. Como se muestra en la Fig. 2, en esta realización, el catalizador de oxidación de CO/HC 50 se proporciona corriente arriba de la unidad de desnitración 60 y antes de los suministros temporales de NH₃ y agente halogenante de mercurio 20, 21.

De acuerdo con esta configuración, los componentes parcialmente quemados de los gases de escape descargados desde la caldera 10 se pueden oxidar con el catalizador de oxidación de CO/HC 50 sin verse afectados por el NH₃ y un agente halogenante de mercurio, por ejemplo, HCl, que se suministra posteriormente.

Por tanto, los gases de escape que contienen NH₃ y HCl que se suministra posteriormente se pueden someter eficazmente a la reacción de oxidación del mercurio contenido en los gases de escape con el catalizador de desnitración. A continuación, los gases de escape pasan por el calentador de aire 70 y el recuperador de calor 80, y la ceniza y el polvo se eliminan mediante el colector de polvo 90. Después de esto, el SO₂ y HgCl₂ de los gases de escape se extraen simultáneamente en la unidad de desulfuración por vía húmeda 100 de la misma forma que en la Fig. 1.

Resaltar que, en la otra realización de la presente invención, existe la preocupación de que la cantidad de SO₃ en los gases de escape aumente. Esto se debe a la disposición del catalizador de oxidación de CO/HC 50, que aumenta relativamente la siguiente reacción.



Por este motivo, aunque no se muestra en la Fig. 2., se puede proporcionar un catalizador de reducción de SO₃ normalmente utilizado entre los puntos de suministro puntual de NH₃ y agente halogenante de mercurio 20, 21 y el catalizador de desnitración 60. Por lo tanto, después del tratamiento de oxidación de CO y HC, sin aumentar la cantidad de SO₃ en los gases de escape, la reacción de oxidación del mercurio contenido el flujo de gases de escape puede mejorar sobre el catalizador de desnitración. Entre tanto, como el catalizador de reducción de SO₃ puede oxidar el CO y el HC, se puede utilizar un catalizador que tenga una función reductora del SO₃ como el catalizador de oxidación de CO/HC 50 de la Fig. 1. Un ejemplo de lo anterior incluye un catalizador mostrado en el documento JP 2006-136869 A.

Se llevó a cabo una prueba de la actividad de oxidación del mercurio cuando diferentes concentraciones de CO y HC (benceno) se añadieron como se muestra en la Tabla 2 y 3 en función de las condiciones de ensayo de la Tabla 1.

Tabla 1

temperatura	°C	400
U _{gs}	mN/S	1,20
NH ₃ /NO	-	0,9
AV	m ³ N/m ² h	5,7
O ₂	%	4,0
H ₂ O	%	11,0
Hg	mg/m ³ N	20
BCl	ppm	75
SO _x	ppm	1000
NO _x	ppm	350

Tabla 2

condición	CO [ppm]	Tasa de oxidación del mercurio [%]
1	0	95,5
2	100	92,0
3	500	77,0

Tabla 3

condiciones	C ₆ H ₆ [ppm]	Tasa de oxidación del mercurio [%]
1	0	95,5
4	5	80,0

5 En este ensayo de la actividad de oxidación del mercurio, se proporcionaron catalizadores sólidos en forma de panel de abeja (cada uno con 6 orificios x 7 orificios, 500 mm de longitud) en tres etapas, y muestras de gases de escape con las composiciones de O₂ a NO_x descritas en la Tabla 1 se dejaron fluir en las condiciones reseñadas en las Tablas 1 a 3. Resaltar que, en la tabla, Ugs significa velocidad superficial, y AV indica la cantidad de gas a tratar en función el área de contacto del gas.

10 Cuando CO era 0 ppm (Condición 1), la tasa de oxidación del mercurio fue del 95,5 %, mientras, cuando CO era 100 ppm (Condición 2), la tasa de oxidación del mercurio bajó al 92,0 %. Cuando CO era 500 ppm (Condición 3), la tasa de oxidación bajó adicionalmente al 77,0 %. Entre tanto, cuando se añadieron 5 ppm de benceno (C₆H₆) como ejemplo de HC (Condición 4), la tasa de oxidación del mercurio bajó al 80,0 %.

15 De acuerdo con ello, se descubrió que, en un sistema donde el catalizador de oxidación de CO/HC se dispone antes del catalizador de oxidación para reducir la cantidad de CO y HC que alcanzan el catalizador de desnitración, el catalizador de desnitración es capaz de mantener una tasa de oxidación de mercurio muy eficaz, y se puede evitar el exceso de suministro de HCl para aumentar la tasa de oxidación del mercurio.

20

REIVINDICACIONES

1. Un método para tratar gases de escape de combustión procedentes de una caldera (10) que contienen NO_x, SO_x, mercurio, CO e hidrocarburos (HC) parcialmente quemados, comprendiendo el método las etapas de:

- 5 a) añadir un agente halogenante de mercurio y amoniaco a los gases de escape de combustión;
 b) someter dicho gas de escape de combustión a una reducción por desnitración simultáneamente con la oxidación del mercurio metálico a mercurio halogenado en presencia de un catalizador sólido (60); y
 10 c) desulfurar por vía húmeda dicho gas de escape de combustión sometido a dicha etapa b) de reducción por desnitración con una solución absorbente alcalina, y extraer el mercurio halogenado con la solución absorbente alcalina;

comprendiendo el método además, antes de dicha etapa b) de reducción por desnitración, una etapa de:

- 15 d) poner dicho gas de escape de combustión en contacto con un catalizador de oxidación (50) para CO/hidrocarburos (HC) parcialmente quemados, donde el catalizador de oxidación de CO/HC es un catalizador que comprende:

20 al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste de TiO₂, SiO₂, ZrO₂, Al₂O₃ y zeolita como soporte; y al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en Pt, Ru, Rh, Pd, Ir, Au, Ag, V, W, Mo, Ni, Co, Fe, Cr, Cu y Mn como sustancia activa, donde la sustancia activa está soportada sobre el soporte, y donde la composición de V, W, Mo, Ni, Co, Fe, Cr, Cu y Mn de la sustancia activa tiene de 0,5 a 20 partes en peso como óxido con respecto a 100 partes en peso del soporte, y la composición de Pt, Ru, Rh, Pd, Ir, Au y Ag de la sustancia activa tiene de 0,01 a 2 partes en peso como metal con respecto a 100 partes en peso del soporte, y donde el catalizador sólido (60) es un catalizador que comprende:

25 al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste de TiO₂, SiO₂, ZrO₂ y zeolita como soporte; y al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en V, W, y Mo como sustancia activa, donde la sustancia activa está soportada sobre el soporte, **caracterizado por que** dicha etapa d) de oxidación catalítica de CO/hidrocarburos (HC) parcialmente quemados se lleva a cabo antes de dicha etapa a) de adición de dicho agente halogenante de mercurio y amoniaco.

2. El método para tratar un gas de escape de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende además, entre dichas etapas a) de adición de dicho agente halogenante de mercurio y amoniaco b) de desnitración por reducción, una etapa de:

- 35 e) poner en contacto dichos gases de escape con un catalizador de reducción de SO₃ (50).

3. El método para tratar gases de escape de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, donde el agente halogenante de mercurio es uno cualquiera de cloruro de amonio, HCl, y Cl₂.

4. Un aparato para tratar gases de escape de combustión que contienen NO_x, SO_x, mercurio, CO e hidrocarburos (HC) parcialmente quemados, comprendiendo el aparato secuencialmente:

45 una unidad de inyección de agente halogenante de mercurio (21, 40) para añadir un agente halogenante de mercurio a los gases de escape de combustión, y una unidad de inyección de amoniaco (20,30) para inyectar amoniaco en los gases de escape de combustión;
 una unidad de desnitración por reducción (60) para someter los gases de escape de combustión a una desnitración por reducción en presencia de un catalizador sólido (60); y
 50 a unidad de desulfuración por vía húmeda (100) para realizar la desulfuración por vía húmeda con una solución absorbente alcalina;

el aparato comprende además, antes de dicha unidad de desnitración por reducción (60), un catalizador de oxidación (50) para CO/hidrocarburos (HC) parcialmente quemados, para oxidar un componente parcialmente quemado en dichos gases de escape, donde el catalizador de oxidación de CO/HC (50) es un catalizador que comprende:

55 al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste de TiO₂, SiO₂, ZrO₂, Al₂O₃ y zeolita como soporte; y al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en Pt, Ru, Rh, Pd, Ir, Au, Ag, V, W, Mo, Ni, Co, Fe, Cr, Cu y Mn como sustancia activa, donde la sustancia activa está soportada sobre el soporte,

60 y donde la composición de V, W, Mo, Ni, Co, Fe, Cr, Cu y Mn de la sustancia activa tiene de 0,5 a 20 partes en peso como óxido con respecto a 100 partes en peso del soporte, y la composición de Pt, Ru, Rh, Pd, Ir, Au y Ag de la sustancia activa tiene de 0,01 a 2 partes en peso como metal con respecto a 100 partes en peso del soporte, y donde el catalizador sólido (60) es un catalizador que comprende:

65 al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste de TiO₂, SiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, y zeolita como soporte; y al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en V, W, y Mo como sustancia activa, donde la sustancia activa está soportada sobre el soporte,

caracterizado por que dicho catalizador de oxidación (50) se dispone antes de dicha unidad de inyección de agente halogenante de mercurio (21, 40).

FIG.1

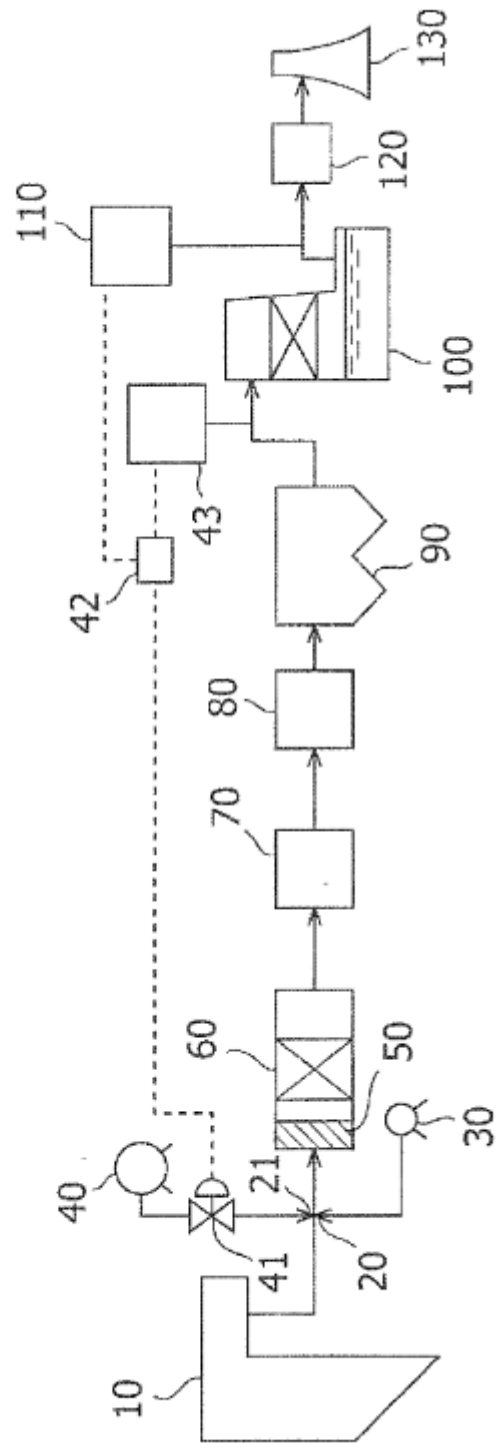


FIG.2

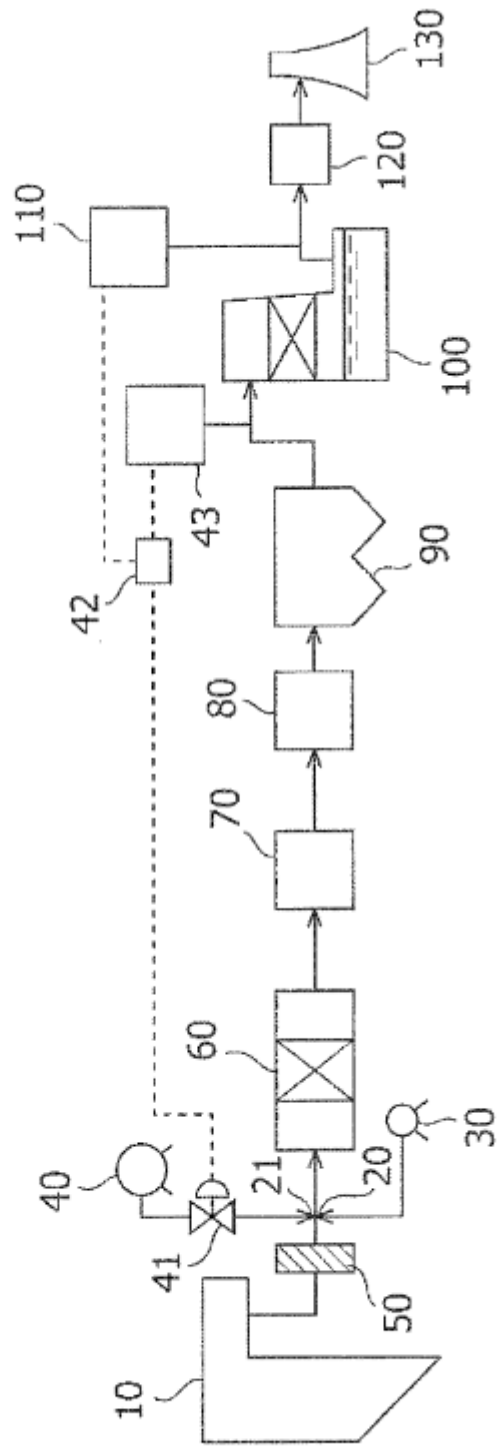


FIG.3

