

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 604 478**

51 Int. Cl.:

B01J 38/08 (2006.01)

B01J 38/02 (2006.01)

B01D 53/86 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.08.2011 E 11178824 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.10.2016 EP 2422877**

54 Título: **Procedimiento de regeneración de un catalizador de desnitrificación**

30 Prioridad:

26.08.2010 FR 1056778

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

07.03.2017

73 Titular/es:

**LAB SA (100.0%)
259 avenue Jean Jaurès
69007 Lyon, FR**

72 Inventor/es:

**SIRET, BERNARD y
TABARIES, FRANCK**

74 Agente/Representante:

PONTI SALES, Adelaida

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 604 478 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de regeneración de un catalizador de desnitrificación.

- 5 **[0001]** La presente invención se refiere a un procedimiento de regeneración de un catalizador de desnitrificación, así como a una instalación de aplicación de este procedimiento.
- [0002]** La invención se aplica, en particular, a la depuración de humos que contienen gases ácidos y óxidos de nitrógeno.
- 10 **[0003]** Durante la incineración de residuos domésticos o de lodos de estaciones de depuración por ejemplo, los humos procedentes de la combustión contienen una cantidad apreciable de elementos nocivos como el cloruro de hidrógeno (HCl), el dióxido de azufre (SO₂), polvo, metales pesados, así como unos compuestos orgánicos, tales como unas dioxinas y furanos y unos óxidos de nitrógeno. Antes de poder ser liberados a la atmósfera, estos humos
- 15 de combustión deben ser depurados. Varios procedimientos se pueden utilizar y son propuestos de manera comercial. Así es habitual, por razones tecnológicas, efectuar independientemente las operaciones de desnitrificación (deNO_x) de las de eliminación de los otros contaminantes como el cloruro de hidrógeno, el dióxido de azufre y los metales pesados.
- 20 **[0004]** Varias tecnologías están disponibles para efectuar una desnitrificación. Entre ellas, la desnitrificación por catalizador, denominada «SCR» o por reducción catalítica selectiva, ocupa un lugar preferente tanto para sus rendimientos en desnitrificación como para su capacidad para tratar también las dioxinas y los furanos. En esta tecnología, los humos que se van a depurar pasan a través de un reactor catalítico que reduce los óxidos de nitrógeno por reacción con amoníaco u otro reactivo.
- 25 **[0005]** Usualmente, es necesario preocuparse por proteger el catalizador contra un cierto número de venenos y evitar la formación de sales tales como el bisulfato de amonio, que ensucian el catalizador. La desnitrificación por catalizador se puede realizar más arriba o bien más debajo de otras unidades que depuran los humos de los otros componentes nocivos que contienen inicialmente, como el polvo y los óxidos de azufre. Se puede escoger, por otro
- 30 lado, operar a una temperatura relativamente elevada, por ejemplo entre 250 y 350 °C, o bien a una temperatura relativamente baja, por ejemplo entre 170 y 250 °C. Una limitación de la desnitrificación catalítica se deriva del hecho de que el reactivo usualmente utilizado reacciona con los óxidos de azufre incluso presentes al nivel del reactor catalítico y puede depositar allí las sales como el sulfato o el bisulfato de amonio, lo que bloquea los poros del catalizador. Otras sales, por ejemplo unos cloruros metálicos, se pueden depositar igualmente. Por otra parte, los
- 35 humos pueden transportar también venenos, como por ejemplo el arsénico o el fósforo, que desactivan el catalizador.
- [0006]** Cuando se colocan los catalizadores más arriba de filtros o de limpiadores, en un lugar donde la temperatura es incluso elevada, se pueden ahorrar los calentadores e intercambiadores que se necesitarían de otro
- 40 modo. En cambio, los humos no tratados contienen incluso una cantidad de polvo importante, lo que obliga al menos a seleccionar unos catalizadores de canal más abierto y prohíbe prácticamente la utilización de catalizadores en gránulos. Además, el contenido aún importante de óxidos de azufre puede agravar el riesgo de depósito de sales sobre el catalizador.
- 45 **[0007]** Por esta razón, se escoge con frecuencia colocar la unidad catalítica de desnitrificación más debajo de otras unidades garantizando la eliminación de polvo y gases ácidos, como unos limpiadores o unos filtros. Si se opera a temperatura relativamente alta, por ejemplo entre 250 y 350 °C, se obtiene una seguridad suplementaria con respecto a la intoxicación o el depósito de sales, pero es necesario subir la temperatura de los humos desde la que opera el limpiador, por ejemplo hacia 65 °C, o el filtro de mangas, por ejemplo entre 120 y 200 °C, hasta la
- 50 temperatura de servicio de la unidad catalítica de desnitrificación: esto obliga a instalar unos intercambiadores recuperadores de calor, que son costosos y están sujetos en sí mismos a ensuciamiento. Si se escoge operara a baja temperatura, por ejemplo entre 170 y 250 °C, es posible, al precio de un volumen superior de catalizador de desnitrificación, ahorrar los intercambiadores recuperadores precitados, lo que conduce a inversiones menores pero vuelve el catalizador más sensible a los venenos.
- 55 **[0008]** No obstante, independientemente de la solución adoptada, la pérdida de actividad del catalizador, más o menos rápida, sigue siendo inevitable. Por lo tanto puede procederse a unas regeneraciones regulares de este catalizador. Estas regeneraciones se efectúan fuera de línea y, actualmente, se emplean varias técnicas. Se puede proceder así a un soplado o a una limpieza seguida de secado. La regeneración se efectúa generalmente en unas

fábricas especializadas, después del desmontaje y transporte de los módulos de catalizador. Otra posibilidad consiste en proceder a una regeneración por calentamiento fuera de línea, es decir aislando uno o varios módulos de catalizador y elevando su temperatura por cualquier medio apropiado. En todos los casos, las operaciones de regeneración se realizan fuera de línea, de modo que la producción de la instalación de tratamiento de los humos, a la cual pertenece la unidad catalítica de desnitrificación, se detiene necesariamente o se reduce significativamente.

[0009] Para solucionar este inconveniente, el documento US-A-2008/089822 propone regenerar en línea un catalizador de desnitrificación. Para ello, mientras que unos humos que se van a desnitrificar se mezclan con amoníaco y se envían al catalizador para ser depurados, se aumenta su temperatura, especialmente con la ayuda de un quemador, pasando así esta última de un valor inicial de 190 °C aproximadamente a un valor final de más de 280 °C. El calor excedente de los humos regenera en parte el catalizador, volatilizando las sales de amoníaco que se habían depositado y acumulado hasta entonces. Para controlar esta regeneración, el documento US-A-2008/089822 prevé medir, más abajo del catalizador, el contenido de los humos tratados en ciertos contaminantes gaseosos, de los cuales el amoníaco: esta medición se utiliza para, por una parte, reducir la cantidad de amoníaco fresco, introducida más arriba del catalizador y, por otra parte, pilotar la velocidad de calentamiento de humos por el quemador. En el documento US-A-2008/089822, se detiene la regeneración cuando la cantidad de amoníaco fresco, introducida más arriba del catalizador, recupera casi su valor antes de la regeneración, previendo además mantener la acción del quemador durante una duración adicional de seguridad, cuyo valor está predeterminado a, por ejemplo, dos horas. Así, el documento US-A-2008/089822 da preferencia a la optimización de su consumo de amoníaco, en detrimento del rendimiento de regeneración de su catalizador: en efecto, supervisando exclusivamente los contaminantes gaseosos posteriores, solo se puede garantizar una regeneración parcial, vinculada únicamente a la volatilización de los contaminantes de amoníaco supervisados. Esto podría explicar por qué el documento US-A-2008/089822 ha previsto explícitamente la duración de seguridad precitada. En cualquier caso, el documento US-A-2008/089822 no aporta información en lo que se refiere a las sales susceptibles de volver a combinarse en forma de partícula en la refrigeración, en particular ciertos cloruros metálicos como $PbCl_2$ et $ZnCl_2$, venenos efectivos de los catalizadores de desnitrificación, que, después de ser acumulados sobre el catalizador durante el funcionamiento de este último a la temperatura de servicio, se van a liberar bajo la acción de calor durante la regeneración después, refrigerándose, se van a volver a combinar en forma de polvo más abajo del catalizador, sin que la presencia de tal polvo pueda ser detectada nunca por la unidad de medición posterior del documento US-A-2008/089822, ni incluso presentida con la lectura de las explicaciones suministradas por este documento.

[0010] Así, tanto para el documento US-A-2008/089822, como para los procedimientos de regeneración fuera de línea mencionados más arriba, no se dispone ningún medio fiable para evaluar inmediatamente si la regeneración realizada ha sido suficientemente eficaz, por ejemplo para saber al cabo de qué duración mínima se pueden detener las operaciones de regeneración con la garantía de tener suficientemente «limpio» el catalizador.

[0011] El objetivo de la presente invención es proponer un procedimiento mejorado para regenerar un catalizador de desnitrificación, que sea menos perturbador para la producción de humos desnitrificados y más fiable en cuanto a la calidad de la regeneración obtenida.

[0012] A tal efecto, la invención tiene como objeto unos procedimientos de regeneración de un catalizador de desnitrificación, tales como se han definido respectivamente en las reivindicaciones 1 y 2.

[0013] Una de las ideas en las que se basa la invención es buscar regenerar en línea el catalizador de desnitrificación, es decir regenerar este catalizador mientras que el flujo de los humos que se van a desnitrificar con la ayuda de este catalizador se mantiene a través del catalizador. Para ello, la invención prevé tratar térmicamente el catalizador, por medio de los humos que se van a desnitrificar que lo atraviesan. Más precisamente, unos quemadores se utilizan para aumentar la temperatura de los humos que se van a desnitrificar, con respecto a su temperatura constatada durante el funcionamiento en condiciones normales: la temperatura de los humos pasa entonces de un valor predeterminado de funcionamiento normal, comprendido entre 240 °C y 380 °C. En la práctica, la elevación de temperatura es al menos superior a 10 °C, característicamente del orden de 50 °C, incluso más. Bajo la acción de este calor excedente transportado por los humos que se van a desnitrificar, el catalizador se regenera, emitiendo unos componentes que, por acumulación, tendrían hasta entonces a desactivarlo. La invención prevé igualmente medir, más abajo del catalizador, el contenido del polvo presente en los humos desnitrificados: durante la elevación de la temperatura de los humos debida a la acción de los quemadores, se constata así el aumento del contenido de polvo procedente de unos compuestos liberados por el catalizador. Se observará que el seguimiento de este polvo es un indicador fiable del rendimiento de la regeneración: en efecto, independientemente de la naturaleza de las sales y otros venenos acumulados en el catalizador, se encuentran en parte en forma de polvo más abajo del catalizador en curso de regeneración, siendo la cantidad de este polvo fácilmente y eficazmente

medible. Además, según la invención, se supervisa que esta medición sea primero creciente, después decreciente durante la regeneración, lo que garantiza que, aunque ciertos elementos liberados por el catalizador estarían incluso en forma gaseosa en el lugar preciso donde se realiza la medición, el polvo presente y medido en el lugar precisado representa una información cuantificable a la vez fiable y eficaz para controlar la detención de la regeneración. Así, según la invención, se mantiene la acción de los quemadores mientras el contenido de polvo medido no vuelve a pasar bajo un umbral prefijado que, según la invención, tiene un valor de 20 mg/Nm³, incluso 10 mg/Nm³, secos corregidos al valor de referencia en oxígeno. En el contexto industrial habitual de la invención, los quemadores siguen estando así activos durante varias decenas de minutos, incluso varias horas. Así, la producción de humos desnitrificados no se detiene durante la regeneración del catalizador, a la vez que se garantiza que la regeneración realizada ha sido eficaz. Dicho de otro modo, para resumir, la invención propone seguir los compuestos de partículas ya que solo tal seguimiento es capaz de poder controlar el buen desarrollo de la fase de regeneración, a causa de los contaminantes presentes que pueden volver a combinarse en forma de partículas.

[0014] Unas características adicionales ventajosas del procedimiento conforme a la invención, tomadas aisladamente o según todas las combinaciones técnicamente posibles, se especifican en las reivindicaciones dependientes.

[0015] La invención se comprenderá mejor con la lectura de la descripción que aparece a continuación, dada únicamente a título de ejemplo y realizada en referencia a la única figura 1 que es una vista esquemática de una instalación conforme a la invención.

[0016] En la figura 1 se representa una instalación de tratamiento de humos de combustión 1. Estos humos 1 se introducen en un reactor 202 que contiene un catalizador de desnitrificación, por medio de conductos 101 y 201. En la práctica, unos elementos, no representados, están generalmente presentes en los conductos 101 y 102 para permitir una mejor aeróbica, como por ejemplo unos álabes o unos mezcladores estáticos que garantizan una mezcla de los humos 1.

[0017] Los humos 1 enviados al reactor catalítico 202 presentan una temperatura comprendida entre 170 °C y 280 °C, de preferencia entre 210 °C y 280 °C, incluso de preferencia entre 220 °C y 250 °C. Cabe destacar que estos humos 1 son los humos normalmente producidos por una unidad de combustión anterior, por oposición a un flujo de aire caliente. Estos humos contienen por tanto en particular unos óxidos de nitrógeno, así como el conjunto de los contaminantes a los cuales está normalmente expuesto el catalizador 202.

[0018] Según la invención, mientras que el reactor catalítico 202 está en servicio, a saber que un reactivo 2 de destrucción de los óxidos de nitrógeno, que puede estar constituido de amoníaco o de una solución de urea por ejemplo, se introduce en los humos 1 por un medio de introducción 301 que desemboca en el conducto 101, constituido por boquillas pulverizadoras por ejemplo, se eleva la temperatura de los humos 1 a una temperatura de al menos 240 °C, de preferencia de al menos 280 °C y, como máximo de 380 °C con la ayuda de uno o varios quemadores 401 que utilizan gas natural, propano, butano o fuel. Se puede considerar por tanto que, durante el proceso de regeneración que se va a describir a continuación, la desnitrificación catalítica por el reactor 202 funciona en unas condiciones normales, si esta no es la temperatura más elevada de los humos 1 enviados al reactor 202.

[0019] En la práctica, los quemadores 401 pueden estar integrados de forma estable en el seno de la instalación, estando especialmente previstos amovibles con respecto al conducto 101. Como variante, estos quemadores son añadidos a la instalación, estando instalados temporalmente con fines de una regeneración.

[0020] Consecutivamente a la elevación de la temperatura de los humos 1, el reactor catalítico 202 emite unos venenos y/o unas sales que desactivaban su catalizador y, así, recupera progresivamente su actividad catalítica. Un compuesto característico que es liberado así por el catalizador es el bisulfato de amonio (NH₄HSO₄), pero otros compuestos volátiles y sales, incluidas las sales metálicas, se desadsorben, evaporan o subliman.

[0021] La ventaja, con respecto al estado de la técnica tradicional que consiste ya sea en detener la línea y proceder a una regeneración en una fábrica especializada externa, o a detener la línea y a elevar la temperatura gracias a unos quemadores pero sin hacer pasar a través del catalizador los humos 1 ni el reactivo de desnitrificación 2, es evidente ya que, como la instalación no se detiene, no hay que lamentar ninguna pérdida de producción.

[0022] De manera ventajosa, los quemadores 401 rechazan sus gases calientes de manera transversal, perpendicularmente al flujo de los humos 1 en el conducto 101. De este modo, la mezcla entre los humos 101 y los

gases calientes se refuerza.

[0023] Según otra característica de la invención, se mide permanentemente el contenido en polvo con la ayuda de un analizador continuo 501 situado más abajo del reactor catalítico 202, de preferencia al nivel de un respiradero 601 de dispersión final de los humos. Durante la regeneración, cuando los diversos contaminantes son desadsorbidos del catalizador, estos contaminantes se encuentran, más abajo del reactor catalítico 202, en parte en forma de polvo, ya sea tan pronto como son rechazados del reactor, o después de que se vuelvan a combinar entre ellos, especialmente como consecuencia de su refrigeración. Se asiste por tanto a un aumento del contenido en polvo de los humos 3 más abajo del reactor catalítico, siendo detectado este aumento por el analizador 501. El seguimiento de la concentración en polvo en función del tiempo permite seguir por tanto la progresión del proceso de regeneración así como determinar el momento en que este proceso se puede detener. En efecto, se comprende que, cuando la regeneración ha sido suficientemente eficaz, el reactor catalítico 202 deja de rechazar estos contaminantes y el contenido en polvo, medido por el analizador 501, vuelve a pasar a su valor de referencia, es decir el valor usualmente constatado durante el funcionamiento en condiciones normales de temperatura para el reactor 202.

[0024] Como variante, antes de que el analizador 501 esté situado en el respiradero de dispersión final 601, es posible medir el contenido en polvo en cualquier lugar más abajo del reactor catalítico 202, no únicamente en el respiradero 601.

[0025] También, según la invención, se detiene el proceso de regeneración, es decir que se apagan los quemadores 401, cuando el contenido en polvo medido por el analizador 501 vuelve a descender a menos de 20 mg/Nm³ secos de polvo, de preferencia a menos de 10 mg/Nm³ secos. Estos valores de contenidos en polvo se expresan en base seca, en las condiciones denominadas normales de temperatura y de presión (0 °C y 101,3 kPa) y corregidas a un valor de referencia en oxígeno. Por ejemplo, para el caso de la incineración de residuos, este valor de referencia es el 11% en volumen de oxígeno.

[0026] En la práctica, la aplicación del procedimiento de regeneración que se acaba de describir se realiza de forma manual. Por supuesto, siempre es posible una automatización de control.

30

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de regeneración de un catalizador de desnitrificación, en el cual, mientras unos humos que se van a desnitrificar (1), que presentan una temperatura comprendida entre 170 °C y 280 °C, y en los cuales se introduce un reactivo de desnitrificación (2), se envían a través del catalizador que se va a regenerar, se eleva la temperatura de estos humos, a un valor comprendido entre 240 °C y 380 °C, con la ayuda de al menos un quemador (401) mientras el contenido en polvo, que se mide permanentemente más abajo del catalizador, no pasa sucesivamente por encima después por debajo de 20 mg/Nm³ secos, medidos en las condiciones normales de temperatura y de presión y corregidos a un valor de referencia en oxígeno.
2. Procedimiento de regeneración de un catalizador de desnitrificación, en el cual, mientras unos humos que se van a desnitrificar (1), que presentan una temperatura comprendida entre 170 °C y 280 °C, y en los cuales se introduce un reactivo de desnitrificación (2), se envían a través del catalizador que se va a regenerar, se eleva la temperatura de estos humos, a un valor comprendido entre 240 °C y 380 °C, con la ayuda de al menos un quemador (401) mientras el contenido en polvo, que se mide permanentemente más abajo del catalizador, no pasa sucesivamente por encima después por debajo de 10 mg/Nm³ secos, medidos en las condiciones normales de temperatura y de presión y corregidos a un valor de referencia en oxígeno.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, en el cual los humos que se van a desnitrificar (1) presentan una temperatura comprendida entre 210 °C y 280 °C, de preferencia entre 220 °C y 250 °C, y en el cual se eleva la temperatura de estos humos a un valor comprendido entre 280° y 380 °C.
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual se alimenta el o los quemadores (401) por propano, butano, gas natural o fuel.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual se hace rechazar el o los quemadores (401) según una dirección transversal a la dirección de flujo de los humos (1).
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual se mide el contenido en polvo al nivel de un respiradero (601) de dispersión final de los humos (1).
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual el valor de referencia en oxígeno es el 11% en volumen de oxígeno.

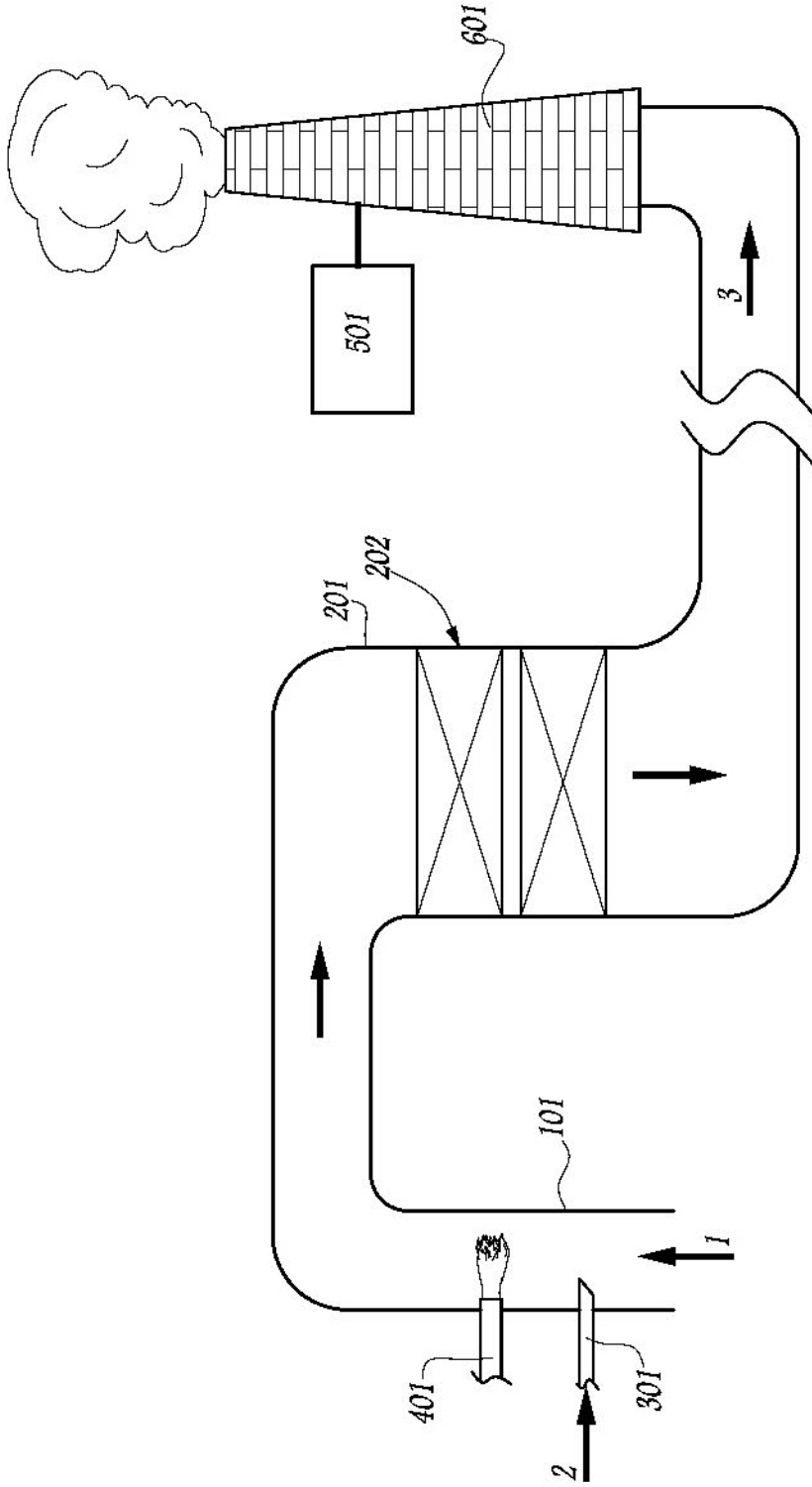


Fig. 1