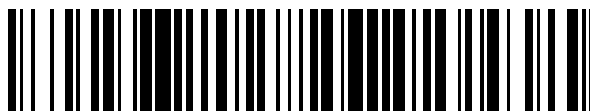


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 611 135**

51 Int. Cl.:

C01B 15/01	(2006.01)
B01J 23/00	(2006.01)
B01J 27/10	(2006.01)
B01J 8/00	(2006.01)
B01J 4/00	(2006.01)
B01D 53/79	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.07.2010 PCT/US2010/043733**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.02.2011 WO11017194**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.07.2010 E 10806947 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.10.2016 EP 2462056**

54 Título: **Activación de peróxido de hidrogeno con catalizador**

30 Prioridad:

18.11.2009 US 262457 P
03.08.2009 AU 2009903603

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.05.2017

73 Titular/es:

INDIGO TECHNOLOGIES GROUP PTY. LTD.
(50.0%)
c/o Mr. David Clout David Clout & Associates
Level 5, 320 Adelaide Street
Brisbane QLD 4000, AU y
PEROXYCHEM LLC (50.0%)

72 Inventor/es:

PFEFFER, HENRY, A.;
HOLTZ, TIMOTHY, A.;
TRUCE, RODNEY, J.;
PACINELLI, JOANN y
WILKINSON, LUKE, F.

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 611 135 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

Activación de peróxido de hidrogeno con catalizador

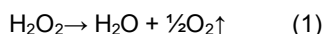
Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a la activación catalítica de peróxido de hidrógeno y de otros compuestos reactivos y más particularmente a la activación catalizada del peróxido de hidrógeno para el tratamiento de contaminantes en una corriente de gases de chimenea procedentes de combustión de una fuente estacionaria.

Antecedentes de la invención

10 El peróxido de hidrógeno (H₂O₂) es una sustancia química bien conocida con fuertes propiedades oxidantes y que por lo general se vende en disolución acuosa. El peróxido de hidrógeno acuoso está disponible en un amplio intervalo de concentraciones y tiene una variedad de aplicaciones comerciales, como desinfectante, antiséptico, agente blanqueante, oxidante (incluido en las reacciones químicas), y como gas propelente (por ejemplo, en los cohetes). Una característica notable del peróxido de hidrógeno es que sus subproductos de descomposición son ino-
cuos.

15 El peróxido de hidrógeno puede sufrir descomposición ya sea en la fase vapor o en fase condensada, por ejemplo, en disolución acuosa, dando como resultado productos de descomposición oxígeno gas y agua. La reacción global de descomposición es la siguiente:



20 Una aplicación de uso final de desarrollo del peróxido de hidrógeno está en el campo del control de la contaminación del aire, en el tratamiento y eliminación de contaminantes presentes en las corrientes de los gases de combustión procedentes de fuentes de combustión fijas, por ejemplo, plantas generadoras de electricidad que usan combustibles fósiles.

25 La combustión de combustibles tales como carbón, coque, gas natural o petróleo típicamente tiene como resultado la presencia de contaminantes en la corriente de los gases de chimenea procedentes de combustión resultantes del proceso de combustión o derivados de las impurezas presentes en la fuente de combustible. Las plantas generadoras de electricidad de las compañías eléctricas que queman carbón son una fuente significativa de tales contaminantes atmosféricos por proceso de combustión, pero también son fuentes de contaminación otras instalaciones de combustión estacionarias, tales como calderas industriales, incineradoras de residuos, y plantas de fabricación.

30 Los contaminantes atmosféricos primarios formados por estas fuentes de combustión estacionarias de alta temperatura son óxidos de azufre (por ejemplo, SO₂ y SO₃), también llamados gases SO_x, y óxidos de nitrógeno, también llamados gases NO_x, los cuales son gases ácidos. Otros contaminantes de combustión de interés en estos gases de chimenea procedentes de combustión incluyen otros gases ácidos tales como HCl y HF, Hg (mercurio), CO₂ y partículas. Además, cantidades residuales de amoníaco sin reaccionar (NH₃), usado en el tratamiento del NO_x de los gases de chimenea procedentes de la combustión en los sistemas de reducción selectiva catalítica (SCR, por sus siglas en inglés) y en los sistemas de reducción selectiva no catalítica (SNCR, por sus siglas en inglés), es otro contaminante de interés en las corrientes de los gases de chimenea procedentes de combustión. Estos componentes contaminantes individuales procedentes de fuentes de combustión estacionarias se han sometido a requisitos reglamentarios cada vez más estrictos en las últimas décadas, y las normas de emisión son tendentes a ser más restrictivas en el futuro.

40 El peróxido de hidrógeno acuoso se ha propuesto para diversas aplicaciones en el tratamiento de las corrientes de los gases de chimenea procedentes de combustión para la eliminación de contaminantes. Sin embargo, todavía hay una necesidad de procedimientos para el tratamiento del control de la contaminación atmosférica que usen peróxido de hidrógeno de una manera altamente eficiente.

45 La presente invención proporciona un método de control de la contaminación atmosférica para el control eficaz de los contaminantes de corrientes de los gases de chimenea, en particular de NO_x y Hg y amoníaco residual (corrientes de los gases de combustión tratados con SCR o con SNCR), usando peróxido de hidrógeno activado que se introduce como un reactivo oxidante en la corriente de los gases de chimenea. El novedoso sistema de activación del peróxido de hidrógeno de esta invención no se describe ni se sugiere en los tratamientos de la técnica anterior para la disminución de SO_x, NO_x y de otros contaminantes gaseosos en las corrientes de los gases de chimenea procedentes de combustión.

50 El Documento de Patente de los Estados Unidos de Número 4.213.944 de Azuhata et al. (Hitachi) describe un procedimiento para la eliminación de óxidos de nitrógeno de una corriente de gases de chimenea calientes que contiene los mismos mediante la adición de un agente reductor, preferiblemente amoníaco, y de peróxido de hidrógeno en la corriente de los gases de chimenea calientes a una temperatura elevada de 400°C-1.200°C para descomponer los óxidos de nitrógeno a nitrógeno gas y agua. El peróxido de hidrógeno se añade simultáneamente

con el amoníaco y se dice que aumenta la actividad del amoníaco, particularmente a temperaturas de gases de 400°C-800°C, mediante la descomposición del amoníaco para hacer que sea reactivo con el NO_x. Se añade suficiente peróxido de hidrógeno con el amoníaco de manera que también se descomponga el exceso de amoníaco sin reaccionar.

- 5 Los Documentos de Patente de los Estados Unidos de Números 5.120.508 y 4.783.325 de Jones (Noel) describen métodos de conversión del NO a NO₂ en una corriente de gases de chimenea mediante la inyección de un gas que contiene un iniciador de peróxido y oxígeno en la corriente de los gases que contiene el NO. El iniciador de peróxido es preferiblemente propano, pero también puede haber otros hidrocarburos o peróxido de hidrógeno o hidrógeno. La corriente de los gases resultante que contiene el NO₂ se trata luego en una sección de absorción para eliminar NO_x y SO_x con un sorbente seco tal como nahcolita o trona, capturándose el sorbente seco en un filtro de mangas antes de que la corriente de los gases tratados se descargue a la atmósfera.

15 El Documento de Patente de los Estados Unidos de Número 5.670.122 de Zamansky et al. (Energy & Environmental Research) describe un método para la eliminación de NO, SO₃, CO, hidrocarburos ligeros y vapor de mercurio (Hg) de los gases de combustión mediante la inyección en la corriente de los gases de gotitas atomizadas de peróxido de hidrógeno o de una mezcla de peróxido de hidrógeno y metanol, para convertir los respectivos contaminantes gaseosos en NO₂, SO₂, CO₂ (para el CO y los hidrocarburos ligeros) y HgO. El tratamiento se lleva a cabo a una temperatura de los gases de aproximadamente 377°C a aproximadamente 827°C, y luego los productos de reacción se eliminan en una operación de lavado aguas abajo. El tratamiento también se puede llevar a cabo en combinación con la tecnología de reducción de NO_x por SNCR, tratándose la corriente de los gases de combustión tratada con SNCR aguas abajo con el tratamiento de inyección de H₂O₂ o de H₂O₂/CH₃OH.

20 El Documento de Patente de los Estados Unidos de Número 6.645.450 de Stoltz et al. (Steen Research) describe un método de controlar olores y componentes nocivos, por ejemplo, en corrientes efluentes de gases procedentes de plantas de procesamiento de alimentos, mediante el tratamiento de la corriente efluente gaseoso en un sistema de lavado en húmedo con peróxido de hidrógeno acuoso y un aditivo, preferiblemente una disolución acuosa de sulfato ferroso, que sirve para catalizar la rápida descomposición del peróxido de hidrógeno en radicales hidroxilo.

25 El Documento de Patente de los Estados Unidos de Número 6.676.912 de Cooper et al. (NASA) describe un método de eliminación del NO de corrientes de gases de combustión de fuentes estacionarias mediante la inyección de H₂O₂ en la corriente de los gases para oxidar el NO a NO₂ y HNO₃ y HNO₂, especies que se recuperan con más facilidad a través de un lavado en húmedo acuoso. Los ácidos de nitrógeno y el NO₂ residual se eliminan luego a través de un lavado húmedo acuoso con agua o con un medio alcalino acuoso o a través del paso de la corriente de los gases de combustión a través de un sorbente alcalino en partículas en un filtro de mangas. El método puede incluir opcionalmente una etapa preliminar de lavado para la desulfuración de los gases de chimenea para eliminar el SO₂, antes de la inyección del H₂O₂.

30 Los Documentos de Patente de los Estados Unidos de Números 6.793.903 y 6.955.799 de Parrish et al. (NASA) describen métodos de oxidación del óxido nítrico (NO) a dióxido de nitrógeno (NO₂) mediante la descomposición a alta temperatura del peróxido de hidrógeno en radicales libres oxidativos hidroxilo (HO.) y hidroperóxido (HOO.). Se hace incidir una disolución de peróxido de hidrógeno sobre una superficie caliente en una corriente de óxido nítrico, donde el peróxido de hidrógeno se descompone para producir los radicales libres oxidativos. La superficie caliente se reviste preferiblemente con un material catalítico, por ejemplo, Fe (II o III), Cu (II), Cr (II), Pt negro, Ag, Pd (col. 3, líneas 27-52).

35 En el método del Documento 6.955.799 de Parrish et al., la superficie caliente puede estar revestida con un material catalítico o bien puede contener una disolución o dispersión de un material catalítico o reactivo. En la última realización, el peróxido de hidrógeno se añade a una disolución acuosa o dispersión que contiene una sal u óxido de metal que descompone el peróxido de hidrógeno para producir agua y oxígeno (col. 4, líneas 33-60). El oxígeno resultante que resulta de la descomposición del peróxido de hidrógeno tiene una baja solubilidad en el agua y se libera desde la disolución/dispersión en la corriente del óxido nítrico para oxidar el NO a NO₂ (col. 4, líneas 33-60 y col. 5, líneas 16-36).

40 La Divulgación de la Invención Legal de los EE.UU. de Número H1948H de Rusek et al. (US Navy) describe un método, aplicable a propulsores de cohetes impulsados por peróxido de hidrógeno, de descomposición del peróxido de hidrógeno que se hace fluir sobre un catalizador de lecho fijo que contiene un compuesto que activa catalíticamente al H₂O₂ que contiene un catión de metal de transición mezclado con un promotor alcalino. Un catalizador preferido es manganeso tetravalente con iones Na⁺ o K⁺ como promotor alcalino, calcinándose y estando soportado el catalizador sobre un sustrato polar inorgánico.

45 La Publicación de Documento de Patente de los Estados Unidos de Número 2004/0197252 de Parrish et al. (NASA) describe la conversión del óxido nítrico (NO) en una corriente de gases a dióxido de nitrógeno (NO₂) usando peróxido de hidrógeno concentrado que se alimenta como un monopropelente en la corriente de los gases a través de un conjunto propulsor (cohete) catalizado. El catalizador, preferiblemente un catalizador mixto de óxidos de molibdeno y óxidos de manganeso sobre un soporte de catalizador montado en la boquilla del propulsor,

descompone el peróxido de hidrógeno en iones hidroxilo (OH^-) y/o iones de hidroperoxi (OOH^-) que reaccionan con el óxido nítrico en la corriente de los gases.

5 La Publicación del Documento de Patente de los Estados Unidos de Número 2008/0213148 de Parrish et al. (NASA) describe un método de reducción de emisiones de NO_x procedentes de corrientes de gases de chimenea, usando una etapa de tratamiento con dióxido de cloro gaseoso y al menos una etapa de tratamiento con una disolución de lavado de peróxido de hidrógeno acuoso. En esta invención, la etapa de tratamiento con dióxido de cloro sirve principalmente para oxidar el NO a NO_2 .

10 La Publicación del Documento de Patente de los Estados Unidos de Número 2008/0241030 de Parrish et al. (NASA) describe un método de reducción de emisiones procedentes de corrientes de gases de chimenea, usando etapas múltiples de tratamiento de lavado con peróxido de hidrógeno acuoso y una etapa intermedia de tratamiento con dióxido de cloro gaseoso, para tratar corrientes de gases de chimenea que contienen NO_x , SO_x y metales pesados. El tratamiento con dióxido de cloro gaseoso se usa para eliminar metales pesados tales como el mercurio de la corriente de los gases de chimenea, así como cualquier NO que no haya sido oxidado previamente por la primera etapa de lavado con peróxido de hidrógeno acuoso.

15 El dióxido de cloro, mencionado en las dos publicaciones de Documentos de Patente de Parrish et al. señaladas anteriormente, es un agente oxidante fuerte usado generalmente en el tratamiento de aguas y en el blanqueo de pasta de papel. El peróxido de hidrógeno se ha usado en la preparación del dióxido de cloro, como se describe en las dos siguientes referencias de Documentos de Patente.

20 El Documento de Patente de los Estados Unidos de Número 2.332.181 de Soule (Mathieson Alkali Works) describe que el dióxido de cloro (ClO_2) se puede formar por la reacción en un medio ácido de un clorato de metal, por ejemplo, clorato de sodio, y peróxido de hidrógeno, funcionando éste último como un agente reductor.

25 La Publicación del Documento de Patente de los Estados Unidos de Número 2003/0031621 de Gravitt et al. describe una mejora en la producción de dióxido de cloro, en el que el peróxido de hidrógeno y el clorato de metal alcalino acuoso, en presencia de un ácido mineral, se pulverizan en una cámara de reacción esférica para formar una espuma que promueve la producción eficiente del dióxido de cloro. El dióxido de cloro se recupera del aparato de reacción, por ejemplo, en una columna de lavado.

30 La Publicación PCT de Número WO 01/66230 describe un método para la eliminación de al menos uno de un componente de olor y de un componente nocivo de un efluente atmosférico. D1 describe la puesta en contacto de un efluente atmosférico con una composición premezclada que comprende peróxido de hidrógeno y al menos un aditivo que cataliza la composición del hidrógeno para generar radicales libres hidroxilo.

35 La Publicación PCT de Número WO 2010/132563 describe un método de eliminación del NO_x de una corriente de gases de chimenea que comprende someter una corriente de gases de chimenea procedentes de combustión que contiene NO_x a una operación de reducción selectiva catalítica o a una operación de reducción selectiva no catalítica mediante la inyección de amoníaco o de un compuesto formador de amoníaco en la corriente de gases de chimenea y a partir de ahí inyectar peróxido de hidrógeno en la corriente de los gases de chimenea que contiene amoníaco residual sin reaccionar en una cantidad suficiente para reaccionar con el amoníaco residual para producir una corriente de gases de chimenea con una concentración reducida de amoníaco residual.

40 La presente invención proporciona un medio altamente eficaz para activar peróxido de hidrógeno, en particular para su reacción con los contaminantes presentes en corrientes de gases de chimenea procedente de combustión. También se describe la activación catalítica o reacción de otros compuestos reactivos, tal como se describe en la memoria descriptiva a continuación.

Sumario de la invención

45 Según la presente invención, se proporciona un método para el tratamiento de contaminantes en una corriente de gases que comprende atomizar simultáneamente en un aerosol de gotitas acuosas de corrientes separadas de líquidos de (i) una disolución concentrada de peróxido de hidrógeno acuoso con una concentración de al menos un 10 % en peso de peróxido de hidrógeno

(ii) un catalizador de activación del peróxido de hidrógeno contenido en un líquido acuoso, en donde el catalizador de activación del peróxido de hidrógeno se selecciona del grupo que consiste en óxidos de metal, hidróxidos de metal, iones de metal, metales, quelatos de metal o sales de clorato y cloritos solubles en agua

50 introducir el aerosol de gotitas en una corriente de gases que contiene los contaminantes;

evaporar el agua de las gotitas para promover el contacto del peróxido de hidrógeno con el catalizador de activación para la activación del peróxido de hidrógeno; y

proporcionar suficiente tiempo de residencia en la corriente de los gases para la reacción del peróxido de hidrógeno activado con uno o más de los contaminantes en la corriente de los gases, en donde la etapa de la atomización se

lleva a cabo simultáneamente usando una boquilla de pulverización en donde se introduce un gas de atomización a través de al menos un canal de gas en la boquilla, y en donde la boquilla tienen canales separados de líquidos para la atomización de las dos corrientes de líquidos.

5 Se describe un método de activación del peróxido de hidrógeno que comprende poner en contacto gotitas atomizadas de peróxido de hidrógeno acuoso concentrado en una corriente de gases con un catalizador de peróxido de hidrógeno en partículas contenido en la corriente de los gases, durante un periodo de tiempo suficiente para activar el peróxido de hidrógeno.

10 Se describe un método de activación del peróxido de hidrógeno que comprende atomizar simultáneamente en un aerosol de gotitas acuosas (i) peróxido de hidrógeno acuoso concentrado y (ii) un catalizador de activación del peróxido de hidrógeno contenido en un líquido acuoso; y evaporar el agua de las gotitas atomizadas para promover el contacto del peróxido de hidrógeno con el catalizador de la activación y activar al peróxido de hidrógeno.

15 Se describe un método para la activación del peróxido de hidrógeno que comprende atomizar simultáneamente en un aerosol de gotitas (i) peróxido de hidrógeno acuoso concentrado y (ii) un catalizador de activación del peróxido de hidrógeno disuelto en un líquido acuoso, efectuándose la atomización usando una boquilla de pulverización que tiene canales separados de líquidos para la corriente del peróxido de hidrógeno acuoso y para la corriente del catalizador de la activación y al menos un canal del gas fluidificante para una corriente de gas de atomización para atomizar las corrientes de líquidos; y evaporar el agua de las gotitas atomizadas para promover el contacto del peróxido de hidrógeno acuoso con el catalizador de activación y activar el peróxido de hidrógeno.

20 Se describe un método para el tratamiento de contaminantes en una corriente de gases que comprende atomizar simultáneamente en un aerosol de gotitas acuosas (i) una disolución concentrada de peróxido de hidrógeno acuoso y (ii) un catalizador de activación del peróxido de hidrógeno contenido en un líquido acuoso;

25 introducir el aerosol de gotitas en una corriente de gases que contiene los contaminantes; evaporar el agua de las gotitas para promover el contacto del peróxido de hidrógeno con el catalizador de la activación para la activación del peróxido de hidrógeno; y proporcionar suficiente tiempo de residencia en la corriente de los gases para la reacción del peróxido de hidrógeno activado con uno o más de los contaminantes en la corriente de los gases.

Breve resumen de los dibujos

30 La Figura 1 muestra los resultados de dos estudios relacionados descritos en el Ejemplo, el primero usó sólo peróxido de hidrógeno (con fines comparativos) y el segundo usó peróxido de hidrógeno activado con clorato de sodio (NaClO_3) en el método de esta invención, en un tratamiento de gases de chimenea procedentes de combustión que contenían NO. La Figura 1 muestra las conversiones porcentuales del NO en función de varias relaciones molares de H_2O_2 :NO, usando sólo H_2O_2 o H_2O_2 activado con catalizador de NaClO_3 .

35 La Figura 2 muestra los resultados de otros estudios descritos en el Ejemplo, en los que se usó peróxido de hidrógeno activado con clorato de sodio en el método de esta invención en el tratamiento de gases de chimenea procedentes de combustión que contenían NO, a tres temperaturas diferentes de tratamiento de los gases de chimenea. La Figura 2 muestra las conversiones porcentuales del NO en función de varias relaciones molares de H_2O_2 :NO, a tres temperaturas de gases de chimenea.

Descripción detallada de la invención

Resumen de la invención; Ventajas

40 La presente invención se dirige a un método para la reacción catalizada altamente eficiente de un compuesto reactivo, atomizado en un líquido portador en un aerosol de gotitas y puesto en contacto con el catalizador atomizado simultáneamente en mezcla íntima en el aerosol de gotitas.

45 En la presente invención, el compuesto reactivo, contenido en las gotitas atomizadas, se pone en contacto íntimamente con el catalizador en el aerosol de gotitas. Esto se puede conseguir, en un aspecto de la invención, mediante la puesta en contacto del aerosol de gotitas atomizadas que contienen el compuesto reactivo con el catalizador en una forma dispersa similar. En una realización preferida, el aerosol de gotitas atomizadas que contiene el compuesto reactivo se pone en contacto con el catalizador que también está disperso en el aerosol de gotitas.

50 Tal contacto íntimo en el aerosol de gotitas atomizadas, entre las gotitas que contienen el compuesto reactivo y el catalizador, se puede conseguir mediante la atomización simultánea en un aerosol de gotitas de (i) un compuesto reactivo contenido en un primer líquido (primer líquido portador o disolvente), y (ii) un catalizador contenido en un segundo líquido (segundo líquido portador o disolvente). Tal atomización simultánea asegura que las gotitas atomizadas se mezclen íntimamente o que las gotitas se formen conteniendo el compuesto reactivo y el catalizador, facilitando el contacto de uno con el otro en el aerosol de gotitas, y se promueva una reacción catalizada del compuesto reactivo.

La atomización del compuesto reactivo y del catalizador en sus respectivos líquidos portadores se lleva a cabo preferiblemente de una manera que resulta en la mezcla de los dos de tal manera que las gotitas de los dos coalescen y/o de tal manera que las gotitas se forman en la boquilla durante la atomización conteniendo tanto el compuesto reactivo y el catalizador. El método de esta invención es particularmente adecuado para la activación del peróxido de hidrógeno, como el compuesto reactivo, que se activa catalíticamente usando un catalizador de activación del peróxido de hidrógeno.

Las gotitas atomizadas que contienen el catalizador en el segundo líquido portador contienen preferiblemente el catalizador disuelto en el mismo, como una disolución. Alternativamente, las gotitas que contienen el catalizador atomizado pueden ser gotitas que contienen el catalizador en una suspensión o como catalizador parcialmente solubilizado.

Un aspecto y realización adicional de esta invención implica la volatilización del líquido de las gotitas atomizadas, promoviendo aún más el contacto eficiente entre el compuesto reactivo en las gotitas atomizadas y el catalizador. En una realización preferida, la volatilización o evaporación del líquido de las gotitas es suficiente para eliminar el líquido portador de las gotitas atomizadas que contienen el catalizador para producir catalizador en una fase sólida, por ejemplo, como un sólido en partículas con un tamaño de partícula muy pequeño. En esta última realización, las gotitas que contienen el compuesto reactivo luego se ponen en contacto con los sólidos de catalizador en partículas también dispersos en el aerosol de gotitas atomizadas, facilitando una reacción catalizada heterogéneamente altamente eficiente o la activación del compuesto reactivo.

La presente invención es particularmente útil para la activación del peróxido de hidrógeno acuoso concentrado, usando un catalizador de activación de peróxido de hidrógeno. La activación del peróxido de hidrógeno en esta invención tiene como resultado la formación de radicales libres, por ejemplo, radicales hidroxilo que son agentes oxidantes extremadamente fuertes, y tiene la ventaja de la activación del peróxido de hidrógeno sin recurrir a altas temperaturas.

La presente invención también es notable para la reducción de la probabilidad de la descomposición prematura del peróxido de hidrógeno aguas arriba, por ejemplo, en las conducciones, recipientes u otros espacios confinados, lo que lleva a la posibilidad de daños en los equipos, ya que la combinación del peróxido de hidrógeno acuoso y el líquido que contiene el catalizador se produce simultáneamente con la atomización y la formación de las gotitas del aerosol. Además, la mezcla del catalizador con el peróxido de hidrógeno de esta manera, por ejemplo, en la boquilla de pulverización, inmediatamente antes de ser introducido como una fina niebla de gotitas en una corriente de gases, asegura de que se produzca la formación de los iones hidroxilo en el punto donde se necesita el agente oxidante para la reacción y se minimiza la descomposición prematura del peróxido de hidrógeno.

El método de esta invención es particularmente útil para la activación del peróxido de hidrógeno que se emplea en aplicaciones de control de contaminación atmosférica, por ejemplo, para el tratamiento de corrientes de gases de chimenea procedentes de combustión que contienen NO_x y/o están contaminados con Hg procedentes de fuentes de combustión estacionarias tales como plantas de generación de energía eléctrica por combustión de carbón.

El método de esta invención también es útil para catalizar una reacción entre dos compuestos reactivos: el primer compuesto reactivo se atomiza en gotitas que se pulverizan en una corriente de gases simultáneamente con la atomización de gotitas que contienen un catalizador (en gotitas separadas o en gotitas que contienen el primer compuesto reactivo) lo que facilita la reacción entre el primer compuesto reactivo y un segundo compuesto reactivo. El segundo compuesto reactivo puede ya estar presente en la corriente de los gases o bien puede igualmente ser atomizado en gotitas simultáneamente (junto con la atomización del primer compuesto reactivo) que se entremezclan con las gotitas atomizadas que contienen el primer compuesto reactivo y que contienen el catalizador.

El método de la invención se puede llevar a cabo usando una o más boquillas de pulverización que usan aire u otro gas como gas de atomización, introducido a través de al menos un canal de gas en la boquilla, y canales separados de líquidos para la atomización de las corrientes de líquidos, por ejemplo, la corriente de líquido que contiene el primer compuesto reactivo, la corriente de líquido que contiene el catalizador, y, opcionalmente, la corriente de líquido que contiene el segundo compuesto reactivo.

Hay varias características beneficiosas inesperadas y sorprendentes asociadas con la presente invención, como las aplicadas a la activación del peróxido de hidrógeno y también para la reacción catalizada de compuestos reactivos además del peróxido de hidrógeno. En primer lugar, el método de la invención permite la activación altamente eficiente y rápida del peróxido de hidrógeno y de otros compuestos reactivos a temperaturas relativamente bajas. En segundo lugar, la invención proporciona por lo general una interacción eficiente entre un catalizador en partículas finamente dividido con una alta relación de área superficial a volumen y un compuesto reactivo en contacto con el catalizador, en un método que es notable por su simplicidad.

La activación catalizada del peróxido de hidrógeno en el método de esta invención típicamente mejora la eficiencia del uso del peróxido de hidrógeno y reduce el tiempo de residencia de la reacción completa para el peróxido de hidrógeno activado, ya que la activación del peróxido de hidrógeno es rápida, haciendo que el peróxido esté

inmediatamente disponible para la reacción en una aplicación de uso final, por ejemplo, el tratamiento de contaminantes en una corriente de gases de chimenea.

Atomización del compuesto reactivo y del catalizador

5 En la presente invención, el compuesto reactivo en un primer líquido portador, por ejemplo, disolución acuosa de peróxido de hidrógeno concentrado, se atomiza o se conforma de otro modo en un aerosol de gotitas. Del mismo modo, el catalizador contenido en un segundo líquido portador se atomiza de manera similar o se conforma de otro modo en un aerosol de gotitas. La atomización del líquido que contiene el compuesto reactivo y del líquido que contiene el catalizador se lleva a cabo simultáneamente (concurrentemente incluye simultáneamente, en el contexto de esta memoria descriptiva) en el método de esta invención.

10 La atomización se lleva a cabo típicamente usando uno o más dispositivos de boquilla de pulverización. Los términos atomizado y atomización y similares usados en esta memoria descriptiva se refieren a la creación de un aerosol de gotitas a partir de un líquido. Los términos nebulizado y nebulización son sinónimos para atomizado y atomización y se usan a menudo en el contexto de una tecnología médica.

15 Un dispositivo de boquilla de pulverización preferido para llevar a cabo la atomización simultánea de la corriente de líquido que contiene un compuesto reactivo y de la corriente de líquido que contiene el catalizador en un aerosol de gotitas es un diseño con canales separados para la corriente de líquido que contiene un compuesto reactivo y para la corriente de líquido que contiene el catalizador y al menos un canal de gas de fluidificación para una corriente de gas de atomización, por ejemplo, aire, para la atomización de las corrientes de líquidos.

20 Tales diseños de boquillas pueden atomizar las corrientes separadas de líquidos en un aerosol de gotitas que resulta en la mezcla íntima y contacto de las gotitas, de tal manera que el compuesto reactivo se pone en contacto con el catalizador, para efectuar una reacción catalizada.

25 Alternativamente, o además, el diseño de la boquilla puede proporcionar una mezcla íntima de las corrientes de líquido: desde el(los) canal(es) que lleva(n) el compuesto reactivo contenido en un primer líquido y desde el(los) canal(es) que lleva(n) el catalizador contenido en un segundo líquido, por lo que la mezcla de los dos líquidos durante la atomización tiene como resultado la formación de al menos algunas y preferiblemente una mayoría de gotitas que contienen no sólo el compuesto reactivo, sino también el catalizador, lo que facilita el contacto entre los dos y una reacción catalizada o activación en el aerosol de gotitas, en particular a medida que se evapora el líquido de las gotitas.

30 Un ejemplo de un diseño de boquilla comercialmente disponible que se puede emplear en el método de esta invención son las boquillas de pulverización de tres sustancias (o de cuatro sustancias) de la Serie 946 y la Serie 0-56 de Schlick Atomizing Technologies (Düsen-Schlick GmbH, D-96253 Untersiemau, Alemania www.duesen-schlick.com); se establece que los tamaños promedios representativos de gotitas producidos por tales boquillas están en el intervalo de 50 a 80 µm.

35 Alternativamente, en el método de esta invención se pueden usar una variedad de técnicas convencionales de atomización y de aparatos, que incluyen atomización neumática, atomización hidráulica (o sin aire), y atomización ultrasónica. Estas técnicas de atomización se pueden usar para producir un aerosol de gotitas, en el que la población de gotitas tiene una distribución de tamaños de gotita relativamente pequeños.

40 La atomización neumática (también llamada atomización por aire o gas) implica una técnica de pulverización en la que una corriente de aire o una corriente de otro gas se hace pasar a través de un aparato cabezal de pulverización junto con una corriente de líquido (acuoso u orgánico), por ejemplo, peróxido de hidrógeno acuoso u otro compuesto reactivo contenido en un líquido portador en el método de esta invención. La corriente de aire o de otro gas proporciona la energía necesaria para efectuar la atomización del líquido que contiene un compuesto reactivo (por ejemplo, peróxido de hidrógeno acuoso) en un aerosol de gotitas. La atomización neumática es una técnica de pulverización bien conocida y ampliamente usada para la atomización de corrientes líquidas, y en la presente
45 invención se puede emplear un aparato convencional de pulverización neumática.

La atomización neumática es la técnica de atomización preferida para su uso en la formación de las gotitas de peróxido de hidrógeno acuoso que se activan en el método de esta invención. Los diseños de boquillas de pulverización de varios componentes descritos anteriormente son los dispositivos de atomización neumática más preferidos para su uso en la presente invención, ya sea para la activación catalítica del peróxido de hidrógeno o para
50 la reacción catalizada del otro compuesto reactivo.

Una ventaja de la atomización neumática es que la corriente de aire usada para la atomización también promueve la evaporación del agua (o la volatilización de otros líquidos portadores de las gotitas) de las gotitas pulverizadas. Como resultado de tal evaporación o volatilización, las gotitas que contienen catalizador se agotan en el líquido portador, exponiendo el catalizador a un contacto más eficiente con las gotitas que contienen el compuesto reactivo.
55 En las realizaciones mencionadas de esta invención, la mayor parte o la totalidad del líquido portador se volatiliza o evapora de las gotitas que contienen el catalizador. Como resultado, las gotitas que contienen el catalizador producen así un catalizador en forma sólida, como catalizador en partículas de tamaño pequeño que permanece

disperso en el aerosol de gotitas. El catalizador en partículas en el aerosol de gotitas se pone fácilmente e íntimamente en contacto con las gotitas que contienen el producto reactivo, para facilitar una reacción catalizada o activación del compuesto reactivo.

- 5 En el caso donde el peróxido de hidrógeno es la sustancia química reactiva, la evaporación del agua procedente de las gotitas del peróxido de hidrógeno acuoso también se traduce en una concentración adicional del peróxido de hidrógeno acuoso en las gotitas, un factor que promueve asimismo un contacto más eficaz entre el peróxido de hidrógeno y el catalizador.

- 10 La atomización hidráulica o sin aire implica una técnica de pulverización en la que una corriente de disolución líquida (acuosa u orgánica) (por ejemplo, peróxido de hidrógeno u otro compuesto reactivo en un disolvente acuoso u orgánico) se bombea bajo presión a través de un orificio de una boquilla de pulverización para efectuar la atomización del líquido en un aerosol de gotitas. Una boquilla de pulverización hidráulica usa la energía cinética del líquido pulverizado como la fuente de energía para romper el líquido en gotitas. Como regla general, presiones más altas de líquido dan lugar a velocidades de fluido más altas a través del orificio de la boquilla y más pequeños diámetros de las gotitas en el aerosol de gotitas, pero algunos diseños de boquillas proporcionan una distribución constante de tamaño de gotitas en un rango de caudales de líquido.

- 15 La atomización del peróxido de hidrógeno o de otro compuesto reactivo también se puede llevar a cabo usando un dispositivo venturi, por ejemplo, un dispositivo venturi de garganta no humedecida en el que se introduce el líquido que contiene el compuesto reactivo (por ejemplo, pulverizado) en la garganta del venturi y se atomiza, usando la energía de una corriente de gas a granel que pasa a través de la garganta del venturi. Dispositivos de pulverización venturi pueden tener una aplicación en particular en el tratamiento de las corrientes de gases de chimenea para la eliminación de los contaminantes contenidos en la corriente de los gases de chimenea.

- 20 La atomización ultrasónica implica una técnica de pulverización en la que una corriente de disolución líquida (por ejemplo, peróxido de hidrógeno acuoso u otro compuesto reactivo en un disolvente acuoso o inerte) se somete a intensas vibraciones de alta frecuencia, por ejemplo, de aproximadamente 20 kHz a aproximadamente 50 kHz, para efectuar la atomización de la corriente del líquido en un aerosol de gotitas. La atomización ultrasónica por lo general produce un aerosol de gotitas con una distribución estrecha de tamaño y baja velocidad de pulverización.

- 25 El procedimiento de atomización se lleva a cabo preferiblemente para formar gotitas de líquido que son de tamaño relativamente pequeño, es decir, gotitas de pequeño tamaño. Las gotitas atomizadas no son típicamente de tamaño único, y la población de gotitas normalmente contiene un intervalo o distribución de tamaños de gotitas.

- 30 Los parámetros de pulverización en el procedimiento de la atomización se ajustan típicamente para proporcionar un aerosol de gotitas en el que las gotitas son generalmente esféricas y tienen un diámetro medio de gotita de menos de aproximadamente 100 μm . En esta memoria descriptiva, las referencias al diámetro medio de gotitas se refieren al tamaño de la sección transversal de la gotita esférica o, si la gotita no es esférica, a una dimensión representativa, por ejemplo, la dimensión más larga de la sección transversal.

- 35 Los parámetros de pulverización por atomización se ajustan preferiblemente para proporcionar un aerosol de gotitas en el que las gotitas tienen un diámetro medio de gotita de menos de aproximadamente 80 μm , más preferiblemente menos de aproximadamente 60 μm y lo más preferiblemente menos de aproximadamente 40 μm . En algunas situaciones, las características de los líquidos atomizados y el dispositivo de pulverización o el diseño de la boquilla pueden permitir tamaños medios de gotita incluso más pequeños, por ejemplo, un diámetro medio de gotita de menos de aproximadamente 20 μm . Se prefieren diámetros medios de gotita pequeños ya que sus relaciones de superficie a volumen son mayores, un factor que promueve la volatilización o evaporación eficiente del líquido de las gotitas y mejora la eficacia del contacto entre las gotitas que contienen el producto reactivo y el catalizador.

- 40 Sin embargo, se debe reconocer que tamaños de gotita más grandes que los intervalos de pequeño tamaño de gotita preferidos descritos anteriormente pueden ser apropiados para algunos compuestos reactivos y/o catalizadores. Tales gotitas más grandes pueden tener tamaños medios de gotita mayores de aproximadamente 100 μm , hasta aproximadamente 500 μm o incluso mayores, hasta aproximadamente 1.000 μm .

- 45 Factores que afectan o controlan el tamaño de las gotitas atomizadas incluyen la velocidad del aire de atomización y el caudal másico, la presión del aire de atomización (en la atomización neumática), el caudal y la presión de la corriente del líquido, el diseño y el aparato de pulverización, y el diseño y diámetro del orificio de la boquilla de pulverización y la densidad (concentración) y viscosidad de la disolución acuosa del peróxido de hidrógeno. También se pueden usar múltiples boquillas de pulverización, por ejemplo, para proporcionar los caudales deseados y/o la cobertura de gotitas del aerosol.

- 50 Los procedimientos de atomización neumática proporcionan fácilmente gotitas atomizadas con las características preferidas de pequeño tamaño de gotita. La población de gotitas de tamaño pequeño se puede formar, por ejemplo, en atomización neumática, mediante el aumento del caudal relativo o de la velocidad de la corriente de aire de atomización, así como mediante el aumento de la relación de aire/líquido usada en el procedimiento de la atomización.

Compuesto reactivo y líquido portador

5 El compuesto reactivo de esta invención es un compuesto que se puede hacer reaccionar o activar catalíticamente mediante un catalizador adecuado que facilite la activación o reacción, durante el contacto del compuesto reactivo y catalizador en un aerosol de gotitas atomizadas. El compuesto reactivo puede ser un agente oxidante o un agente reductor u otro compuesto que sea catalíticamente reactivo. En el método de esta invención, también se pueden emplear combinaciones de compuestos reactivos, es decir, dos o más compuestos reactivos que reaccionen catalíticamente.

El peróxido de hidrógeno es el compuesto reactivo preferido que se activa catalíticamente en una realización preferida de esta invención, y a continuación se discute con más detalle la activación de peróxido de hidrógeno.

10 El compuesto reactivo, en el método de esta invención, se atomiza en un aerosol de gotitas. Por consiguiente, el compuesto reactivo debe ser capaz de ser contenido en un líquido portador y luego, capaz de ser atomizado en un aerosol de gotitas, mientras está contenido en el líquido portador.

15 El líquido portador para el compuesto reactivo es preferiblemente un líquido que permite que el compuesto reactivo esté completamente disuelto en el mismo, por ejemplo, proporcionando una disolución que contiene el compuesto reactivo. Tales disoluciones que contienen el compuesto reactivo se concentran de manera deseable, preferiblemente disoluciones que contienen al menos aproximadamente un 10 % en peso del compuesto reactivo. En el caso del peróxido de hidrógeno como el compuesto reactivo, la disolución debe contener al menos aproximadamente un 15 % en peso de H_2O_2 .

20 Alternativamente, el compuesto reactivo puede ser un compuesto que puede estar al menos parcialmente solubilizado en el líquido portador o que puede estar disperso en un líquido portador, para proporcionar una suspensión que contiene el compuesto reactivo sólido finamente dividido, adecuada para la atomización en un aerosol de gotitas.

25 El compuesto reactivo también puede ser un compuesto que normalmente está en un estado líquido a temperatura ambiente, evitando la necesidad de un líquido portador separado ya que el compuesto reactivo en sí sirve como el líquido portador para la formación de gotitas durante la atomización.

30 Además, el compuesto reactivo en las gotitas atomizadas puede ser un compuesto reactivo que se hace reaccionar catalíticamente con uno o más de otros reactivos (es decir, compuestos reactivos adicionales) también presentes en las gotitas atomizadas que contienen múltiples compuestos reactivos. Alternativamente, el compuesto reactivo en las gotitas atomizadas se puede hacer reaccionar catalíticamente con uno o más de otros reactivos que están presentes en el entorno gaseoso en el que se introducen las gotas atomizadas que contienen el compuesto reactivo y el catalizador, por ejemplo, una corriente de gases de chimenea procedentes de combustión u otra corriente de gases que contiene otros reactivos (es decir, compuestos reactivos adicionales).

35 El líquido portador para el compuesto reactivo puede ser agua u otro medio acuoso, o puede ser un líquido orgánico. El líquido portador es preferentemente inerte con respecto al compuesto reactivo. Además, el líquido portador debe ser relativamente volátil, de tal manera que sea capaz de ser volatilizado o evaporado de las gotitas en el aerosol de gotitas, por ejemplo, a temperatura ambiente o a temperaturas elevadas. Se prefiere el agua como líquido portador para el compuesto reactivo.

Catalizador para el compuesto reactivo y el líquido portador

40 El catalizador implicado en la presente invención se selecciona para facilitar la reacción o activación del compuesto reactivo. El catalizador debe ser capaz de ser contenido en un líquido portador (es decir, solubilizado, dispersado o de otra manera incluido en el líquido portador) y luego ser atomizado en un aerosol de gotitas, simultáneamente con la atomización del compuesto reactivo.

45 El líquido portador para el catalizador es preferiblemente un líquido que permite al catalizador ser disuelto completamente en el mismo, por ejemplo, proporcionando una disolución que contiene el catalizador. Tales disoluciones que contienen el catalizador son preferiblemente relativamente concentradas, preferiblemente disoluciones que contienen al menos aproximadamente un 5 % en peso del catalizador y, más preferiblemente, al menos un 10 % en peso del catalizador.

50 Alternativamente, el catalizador puede ser un compuesto que se puede al menos parcialmente solubilizar en el líquido portador o que se puede dispersar en un líquido portador, para proporcionar una suspensión que contiene partículas sólidas finamente divididas de catalizador, adecuadas para la atomización en un aerosol de gotitas.

El líquido portador para el catalizador puede ser agua u otro medio acuoso, o puede ser un líquido orgánico. El líquido portador para el catalizador (es decir, el segundo líquido portador) es preferiblemente el mismo que el líquido portador para el compuesto reactivo (es decir, el primer líquido portador). El líquido portador para el catalizador es preferentemente inerte con respecto al catalizador. Además, el líquido portador debe ser relativamente volátil, de

manera que sea capaz de ser volatilizado o evaporado de las gotitas en el aerosol de gotitas, por ejemplo, a temperatura ambiente o a temperaturas elevadas. Se prefiere agua como el líquido portador para el catalizador.

Gotitas atomizadas - Características y volatilización

5 Hay varios aspectos notables de la presente invención que caracterizan al aerosol de gotitas atomizadas, además de las gotitas de aerosol que contienen el compuesto reactivo y el catalizador, ya sea en gotas separadas pero entremezcladas o juntas en gotitas individuales.

10 En esta invención, la formación de las gotitas de un catalizador adecuado contenido en un líquido portador se lleva a cabo simultáneamente, es decir, de forma contemporánea, con la atomización del compuesto reactivo contenido en un líquido portador, por ejemplo, peróxido de hidrógeno acuoso concentrado. En una realización preferida, el catalizador y el compuesto reactivo transportado en los líquidos portadores se combinan como una parte integral de la formación y atomización de gotitas que se introducen en una corriente de gas.

15 En una realización preferida de esta invención, la formación de gotitas del catalizador contenido en el segundo líquido portador se lleva a cabo simultáneamente con la atomización del compuesto reactivo en un primer líquido en el mismo dispositivo de pulverización, por ejemplo una boquilla de pulverización neumática, cuyo dispositivo tiene canales separados de líquidos para las dos corrientes de líquidos. La atomización y formación de las gotitas de las dos corrientes de líquido se efectúa preferiblemente de tal manera que la(s) corriente(s) de aire o de gas forma(n) aerosoles de gotitas separados que están, sin embargo, en estrecha proximidad entre sí y se entremezclan. Los dos aerosoles de gotitas se entremezclan externamente aunque próximos a la boquilla de pulverización inmediatamente después de su formación en la boquilla de pulverización.

20 En una realización alternativa y altamente preferida, la atomización y formación de las gotitas de las dos corrientes de líquido en el dispositivo de pulverización se efectúa de una manera que proporciona la mezcla de las dos corrientes de líquidos inmediatamente después de que las corrientes salen de sus respectivos canales en el dispositivo de pulverización, y justo antes de y/o durante la atomización de los líquidos en un aerosol de gotitas. Esta mezcla externa de los líquidos en el dispositivo de pulverización se puede opcionalmente promover por la acción de la corriente de aire o gas de atomización. En esta realización de atomización preferida, una parte significativa de las gotitas atomizadas contienen el compuesto reactivo y el catalizador, facilitando así su contacto.

25 El procedimiento de atomización de la presente invención es particularmente adecuado para la activación del peróxido de hidrógeno, por la atomización y la formación simultánea de gotitas que contienen el peróxido de hidrógeno acuoso concentrado y su catalizador en una única boquilla de pulverización o en el mismo dispositivo de pulverización, donde la boquilla de pulverización tiene canales separados de líquidos para las dos corrientes de líquido. La separación mantenida para la corriente de líquido de peróxido de hidrógeno acuoso y para la corriente de líquido que contiene el catalizador en sus respectivos canales de líquidos evita la probabilidad de una activación catalítica prematura del peróxido de hidrógeno dentro del aparato de pulverización, lo que puede conducir a un posible peligro de explosión o de daños al aparato de pulverización.

35 Otra característica de esta invención es que las gotas de pulverización atomizadas que llevan el compuesto reactivo y/o el catalizador son de pequeño tamaño, es decir, tamaños de gotita muy pequeños que son menores de aproximadamente 100 μm (diámetro medio), y lo más preferiblemente menores de aproximadamente 20 μm (diámetro medio). Tales tamaños de gotita pequeños promueven una más rápida volatilización o evaporación del líquido portador en virtud de la mayor área superficial por unidad de volumen de gotita.

40 Por razones similares, el compuesto reactivo está presente deseablemente en el líquido portador en una forma relativamente concentrada, lo que reduce la cantidad de líquido en las gotitas que presenta una barrera de difusión entre el compuesto reactivo y el catalizador. Lo mismo se puede decir de la concentración del catalizador en el líquido portador.

45 Otro aspecto de la presente invención es la volatilización o evaporación del líquido de las gotitas atomizadas. Esta volatilización o evaporación del líquido de las gotitas atomizadas se lleva a cabo durante o inmediatamente después de la atomización del aerosol de gotitas.

50 La volatilización o evaporación del líquido de las gotitas atomizadas sirve para varias funciones, que promueven o mejoran el contacto del compuesto reactivo con el catalizador y facilitan la reacción catalizada o activación del compuesto reactivo. La eliminación del líquido de las gotitas atomizadas, a través de la volatilización o evaporación del líquido, sirve para elevar la concentración del compuesto reactivo en las gotas atomizadas.

55 De una manera similar, la eliminación del líquido de las gotitas atomizadas también aumenta la concentración del catalizador en las gotitas atomizadas que contienen el catalizador. En una realización preferida de esta invención, la volatilización o evaporación del líquido de las gotitas que contienen el catalizador se lleva hasta el punto donde se elimina suficiente líquido para hacer que el catalizador precipite de la disolución y esté disponible (para el contacto con el compuesto reactivo) como un compuesto sólido, por ejemplo, como un sólido en partículas finamente dividido.

La volatilización o evaporación del líquido de las gotitas atomizadas se mejora mediante la selección juiciosa de la temperatura y deseablemente se lleva a cabo a una temperatura de al menos aproximadamente 37,8°C (100°F). En situaciones donde el líquido portador es un líquido acuoso o sólo agua, la volatilización o evaporación del agua de las gotitas atomizadas se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de al menos aproximadamente 93,3°C (200 °F). Preferiblemente, la volatilización o evaporación del líquido de las gotitas atomizadas se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 93,3°C (200°F) a aproximadamente 537,8°C (1.000°F).

Las temperaturas de volatilización o evaporación, cabe señalar, que por lo general se miden como la temperatura del ambiente gaseoso o de la corriente de los gases en la que se introducen las gotitas atomizadas. La temperatura interna de las gotitas, y del compuesto reactivo y/o del catalizador transportados dentro de las gotitas (y no en la superficie de la gotita), no son necesariamente las mismas ya que la temperatura de la corriente de los gases o de los gases circundantes pueden ser significativamente menores, suponiendo que los líquidos portadores usados en la formación de las gotitas estuvieran a temperatura ambiente.

Un factor que afecta a la temperatura de volatilización o evaporación empleada en el método de esta invención es el requisito de calor para la volatilización o evaporación del líquido de las gotitas atomizadas. Un medio acuoso o el agua usada como el líquido portador (para las gotitas atomizadas) normalmente requiere el uso de temperaturas más altas para la evaporación del líquido que si la elección del líquido portador fuera un disolvente orgánico volátil.

Una característica notable de la presente invención es su capacidad para proporcionar una reacción catalizada eficiente que implique al compuesto reactivo y al catalizador a temperaturas relativamente bajas. El método de esta invención promueve el contacto altamente eficiente entre el compuesto reactivo y el catalizador de una manera que facilite una reacción catalizada ágil o activación que implique al compuesto reactivo. El contacto entre el compuesto reactivo atomizado y el catalizador se puede llevar a una temperatura relativamente baja, incluso a temperatura ambiente (aproximadamente 10-21,1°C (50-70°F)) dependiendo por supuesto de la identidad del compuesto reactivo en cuestión.

Sin embargo, los requisitos de calor para la volatilización o evaporación del líquido portador de las gotitas atomizadas, para promover el contacto eficaz entre el compuesto reactivo y los catalizadores, por lo general necesita un ambiente gaseoso con una temperatura de al menos aproximadamente 37,8°C (100°F). Preferiblemente, la temperatura del ambiente gaseoso o de la corriente de gas es al menos aproximadamente 93,3°C (200°F) y, más preferiblemente, al menos aproximadamente 149°C (300°F), para promover la volatilización o evaporación eficiente del líquido de las gotitas atomizadas y para facilitar una reacción catalizada o activación del compuesto reactivo.

Formación opcional de partículas sólidas de catalizador

En una realización preferida de esta invención, la volatilización o evaporación del líquido portador de las gotitas atomizadas que contienen el catalizador es suficiente para formar catalizador como una fase sólida, mediante la eliminación de suficiente líquido de las gotitas que contienen el catalizador para producir catalizador en forma de sólidos en partículas finamente divididas. En esta realización preferida de la invención, el catalizador está presente durante su contacto con el compuesto reactivo en la forma de un sólido de catalizador en partículas, para facilitar la reacción catalizada o la activación del compuesto reactivo.

El catalizador en partículas obtenido de la volatilización o evaporación del líquido portador de las gotitas que contienen catalizador es preferiblemente un sólido en partículas en forma finamente dividida, lo más preferiblemente en partículas de tamaño extremadamente pequeño. El catalizador debe tener un tamaño de partícula relativamente pequeño con el fin de maximizar la relación de superficie a volumen, es decir, mejorando así la eficacia de la interacción gas-sólido (catalizador) o líquido-sólido (catalizador) entre el compuesto reactivo y el sólido de catalizador en partículas.

El procedimiento de atomización de esta invención promueve la formación de partículas de catalizador de tamaño pequeño, ya que las gotitas atomizadas de pulverización que contienen el catalizador son en sí mismas de tamaño pequeño, y cuando se volatiliza el líquido de tales gotitas de tamaño pequeño los sólidos en partículas resultantes son extremadamente pequeños en tamaño.

El tamaño medio de partícula del sólido de catalizador formado a partir de la volatilización o evaporación de las gotitas que contienen el catalizador es típicamente mucho menor de aproximadamente 100 µm. El tamaño medio de partícula del sólido de catalizador es preferiblemente menor de aproximadamente 50 µm, más preferiblemente menor de aproximadamente 20 µm, y lo más preferiblemente menor de aproximadamente 10 µm. Además, para partículas que tienen un tamaño medio de partícula preferido de 20 µm, sustancialmente la totalidad (90 % o más, en volumen) de las partículas son preferiblemente menores de aproximadamente 30 µm de tamaño de partícula. Para partículas que tienen un tamaño medio de partícula más preferido de 10 µm, sustancialmente la totalidad (90 % o más, en volumen) son preferiblemente menores de aproximadamente 20 µm de tamaño de partícula.

El catalizador en partículas, obtenido como se describe anteriormente, se pone en contacto con el compuesto reactivo, para facilitar una reacción catalítica o activación del compuesto reactivo. La reacción catalizada es típicamente una catálisis heterogénea, en la que el catalizador, en la forma de un sólido en partículas, se pone en contacto con el compuesto reactivo.

Tiempo de contacto de reacción/activación

En la presente invención, el contacto entre el catalizador y el compuesto reactivo puede producirse en un número de maneras, para efectuar la reacción catalizada o activación del compuesto reactivo. El catalizador puede estar presente en forma de partículas (fase sólida), tal como se acaba de describir anteriormente, o puede estar presente como catalizador contenido en el líquido portador. Del mismo modo, el compuesto reactivo puede estar en contacto con el catalizador, mientras el compuesto reactivo está presente en las gotitas atomizadas, típicamente en una forma concentrada (líquido que también había sido eliminado de las gotitas que contenían el compuesto reactivo a través de volatilización o evaporación) o puede estar presente en un estado gaseoso o vapor.

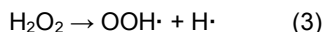
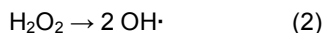
El contacto entre el compuesto reactivo y el catalizador se efectúa durante un período de tiempo suficiente para facilitar o permitir que se produzca la reacción catalizada o activación. Este tiempo de contacto puede ser menor de un segundo (una fracción de un segundo) hasta unos pocos segundos (aproximadamente 1 a aproximadamente 60 segundos), pero puede ser tanto como unos pocos minutos (por ejemplo, más de 1 minuto hasta aproximadamente 10 minutos), dependiendo del compuesto reactivo específico y del catalizador implicados y si están en un estado sólido, líquido o gaseoso. En el caso del peróxido de hidrógeno, la reacción de activación es típicamente muy rápida, del orden de una fracción de un segundo hasta unos pocos segundos.

Activación del peróxido de hidrógeno

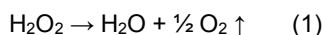
La activación catalítica del peróxido de hidrógeno es una realización especialmente preferida de la presente invención y la discusión que sigue describe esta aplicación particular del método de la invención.

Activación del peróxido de hidrógeno - Reacciones químicas

La presente invención se dirige a la activación catalítica del peróxido de hidrógeno, para formar radicales libres, ya que tales radicales libres son altamente reactivos y son uno de los oxidantes más fuertes conocidos. La activación catalítica del peróxido de hidrógeno en esta invención implica su disociación o ionización en radicales libres, que incluyen radicales hidroxilo (OH·) e hidroperoxilo (también llamado perhidroxilo) (OOH·). Ejemplos de reacciones de activación se cree que se producen por la escisión de un enlace O-H o bien de un enlace O-O en la molécula del peróxido de hidrógeno, y proceden de la siguiente manera:



Otras reacciones que implican peróxido de hidrógeno incluyen su reacción de descomposición, pero esta reacción de descomposición *per se* no es el objetivo del método de activación de esta invención. La descomposición del peróxido de hidrógeno resulta en los productos de descomposición de oxígeno gas y agua, y la reacción global procede de la siguiente manera, como se ha mencionado anteriormente:



El mecanismo exacto de la reacción de descomposición no se entiende completamente, pero se cree que implica la formación de radicales libres, por ejemplo, OH· y OOH· (OH· y OOH·).

La activación del peróxido de hidrógeno que resulta en la formación de radicales hidroxilo es el mecanismo principal de ruptura para el peróxido de hidrógeno a elevadas temperaturas, por ejemplo, por encima de aproximadamente 398,9°C (750°F). A temperaturas más bajas, por ejemplo, por debajo de aproximadamente 398,9°C (750°F), el peróxido de hidrógeno tiende a romperse para formar agua y oxígeno, por ejemplo, según la reacción (1), y en consecuencia se reduce la eficacia de la oxidación que usa radicales hidroxilo.

Como se mencionó anteriormente, el enfoque del método de la activación del peróxido de hidrógeno de esta invención es la formación catalítica directa de radicales libres, poniendo en contacto el peróxido de hidrógeno acuoso concentrado en gotas atomizadas con un catalizador adecuado. El método de activación de este método de la invención es particularmente adecuado para la mejora de la formación de radicales hidroxilo a bajas temperaturas, por ejemplo, por debajo de aproximadamente 398,9°C (750°F), que típicamente se han usado en la técnica anterior, mejorando así la capacidad de oxidación del peróxido de hidrógeno.

Concentración del peróxido de hidrógeno

El peróxido de hidrógeno empleado en esta realización preferida de la invención es una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno que puede tener un amplio intervalo de concentraciones de disolución, pero el peróxido de hidrógeno acuoso está de manera deseable concentrado con respecto a su contenido de H₂O₂.

Las disoluciones acuosas de peróxido de hidrógeno usadas en la presente invención deben contener al menos aproximadamente un 10 % en peso de H₂O₂, preferiblemente al menos aproximadamente un 15 % en peso de H₂O₂, más preferiblemente al menos aproximadamente un 20 % en peso de H₂O₂, y lo más preferiblemente al menos aproximadamente un 35 % en peso de H₂O₂. Las disoluciones acuosas de peróxido de hidrógeno con estas

concentraciones, adecuadas para uso en esta invención, son fácilmente disponibles de proveedores comerciales como disoluciones estabilizadas de H_2O_2 .

5 En esta invención se pueden usar disoluciones acuosas de peróxido de hidrógeno altamente concentradas (significativamente por encima del 50 % en peso de H_2O_2), pero concentraciones de H_2O_2 acuoso por encima del aproximadamente 50 % en peso de H_2O_2 requieren estrictas medidas de manipulación y seguridad, un factor que favorece el uso de disoluciones acuosas de peróxido de hidrógeno concentradas que contengan no más de aproximadamente un 50 % en peso de H_2O_2 .

10 El intervalo de concentraciones para las disoluciones acuosas de peróxido de hidrógeno usadas en esta invención deben tener una concentración en el intervalo de aproximadamente un 10 % en peso de H_2O_2 a aproximadamente un 70 % en peso de H_2O_2 , y preferiblemente deben tener una concentración en el intervalo de aproximadamente un 20 % en peso de H_2O_2 a aproximadamente un 50 % en peso de H_2O_2 .

Catalizador de activación del peróxido de hidrógeno

15 La activación del peróxido de hidrógeno en el método de esta invención implica poner en contacto las gotitas atomizadas del peróxido de hidrógeno con un catalizador de activación. El catalizador se introduce en el contacto con las gotitas atomizadas que contienen peróxido de hidrógeno mediante la atomización simultánea de las gotitas que contienen el catalizador, en un aerosol de gotitas entremezcladas que facilita el contacto entre el peróxido de hidrógeno y el catalizador.

20 Alternativamente, el catalizador se introduce en las gotitas atomizadas que contienen peróxido de hidrógeno mediante el entremezclado de los dos líquidos, es decir, el peróxido de hidrógeno acuoso y el líquido que contiene el catalizador, simultáneamente con la pulverización y atomización para proporcionar un aerosol de gotitas en el que las gotitas contienen peróxido de hidrógeno y catalizador, facilitando de este modo el contacto entre el peróxido de hidrógeno y el catalizador.

25 El catalizador de activación es preferiblemente un compuesto soluble, en particular catalizadores que son completamente solubles en el líquido portador preferido, agua o un disolvente acuoso. Los catalizadores solubles más preferidos son aquellos que son completamente solubles en agua y que producen una disolución acuosa relativamente concentrada.

30 La disolución acuosa que contiene el catalizador de activación disuelto contiene deseablemente al menos un 5 % en peso de catalizador y, preferiblemente, al menos un 10 % en peso de catalizador, y, más preferiblemente, al menos un 20 % en peso de catalizador y, lo más preferiblemente, al menos un 30 % en peso de catalizador. El límite superior de concentración está normalmente limitado por los límites máximos de solubilidad para el compuesto de activación, y este límite de concentración puede variar ampliamente para diferentes compuestos, por lo que los límites de concentración de solubilidad pueden estar por debajo de las concentraciones mínimas preferidas que se ha indicado anteriormente.

35 En otro aspecto de la invención, el aerosol de gotitas que contiene (i) las gotitas de peróxido de hidrógeno acuoso y gotitas que contienen catalizador, o bien (ii) gotitas individuales que contienen el peróxido de hidrógeno y el catalizador, se somete a condiciones que promueven la volatilización o evaporación del líquido de las gotitas atomizadas, para mejorar el contacto entre el peróxido de hidrógeno y el catalizador.

40 Este aspecto de la invención se facilita por el uso de un líquido portador acuoso y sometiendo las gotas atomizadas a condiciones de temperatura elevada, por ejemplo, por encima de aproximadamente $93,3^\circ C$ ($200^\circ F$). La evaporación del agua de las gotitas acuosas concentra aún más el peróxido de hidrógeno en las gotitas acuosas que contienen H_2O_2 y asimismo concentra el catalizador solubilizado.

45 En una realización preferida de esta invención, el catalizador de activación se convierte a través de la evaporación de las gotitas que contienen el catalizador en la forma de un sólido en partículas (después de la atomización del peróxido de hidrógeno acuoso y de la disolución acuosa de catalizador y cuando el peróxido de hidrógeno se pone en contacto con el catalizador de activación), y las partículas del catalizador preferidas son de un tamaño relativamente pequeño, proporcionando una gran área superficial a volumen de catalizador, lo que facilita la activación del peróxido de hidrógeno puesto en contacto con el catalizador de activación en partículas.

En una realización preferida, la evaporación del agua de las gotitas acuosas que contienen el catalizador es preferiblemente suficiente para producir un catalizador en fase sólida, en la forma de partículas de catalizador.

50 La activación del peróxido de hidrógeno en el método de esta invención se efectúa por el contacto del peróxido de hidrógeno con el catalizador de activación. Si bien no se desea estar ligado a ninguna teoría o mecanismo de acción particular, los inventores creen que la activación del peróxido de hidrógeno se produce lo más eficazmente con H_2O_2 , en estado gaseoso o vapor, poniéndose en contacto con el catalizador de activación en la forma de un sólido en partículas, también suspendido en la corriente de los gases en la que se está activando el peróxido de hidrógeno.
55 Por esta razón, se prefieren las gotitas atomizadas formadas a partir del peróxido de hidrógeno acuoso altamente concentrado ya que el H_2O_2 se puede difundir más fácilmente hacia la superficie de las gotas y vaporizarse,

necesitando evaporar o eliminar de otro modo menos agua de las gotitas atomizadas para concentrar adicionalmente el H₂O₂.

5 Un catalizador de peróxido de hidrógeno, en contacto con peróxido de hidrógeno, activa fácilmente el peróxido de hidrógeno, particularmente a temperaturas por encima de aproximadamente 93,3°C (200°F). El catalizador de peróxido de hidrógeno se pone en contacto preferiblemente con las gotitas de peróxido de hidrógeno en un ambiente gaseoso con una temperatura en el intervalo de aproximadamente 93,3°C (200°F) a aproximadamente 454,4°C (850°F), más preferiblemente de aproximadamente 93,3°C (200°F) a aproximadamente 343,3°C (650°F).

10 El catalizador de activación del peróxido de hidrógeno usado en la presente invención se puede seleccionar de diversos compuestos catalíticos, que incluyen metales e iones de metales, conocidos pues muestran actividad catalítica con respecto al peróxido de hidrógeno. Véanse, por ejemplo, Kirk-Othmer *Encyclopedia of Chemical Technology* "Hydrogen Peroxide", Wiley, volumen 13 (2001), Sección 4.2 y Ullmann's *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, "Hydrogen Peroxide", Wiley-VCH, (2005), Sección 3.

15 El catalizador de activación del peróxido de hidrógeno usado en la presente invención es preferiblemente un catalizador que es completamente soluble en un disolvente, siendo el disolvente preferido un medio acuoso y lo más preferiblemente agua. El catalizador en partículas se prepara mediante disolución de un catalizador adecuado en el medio acuoso preferido y a continuación formando gotitas atomizadas del catalizador disuelto en el disolvente acuoso. En una realización preferida, las gotitas atomizadas que contienen el catalizador luego se evaporan para eliminar suficiente agua de las gotitas para generar o producir catalizador en fase sólida en forma de partículas.

20 El catalizador de activación del peróxido de hidrógeno puede incluir catalizadores conocidos de activación del peróxido de hidrógeno y son preferiblemente catalizadores de activación que se pueden solubilizar, preferiblemente en un medio acuoso. Se prefieren catalizadores de activación solubles en agua, de modo que se pueden usar como disolvente agua u otra disolución acuosa. Particularmente preferidos son los catalizadores de activación que se pueden disolver completamente en agua o en otro disolvente acuoso, para producir una disolución relativamente concentrada. También se pueden emplear combinaciones de catalizadores de activación de peróxido de hidrógeno, ya que algunas combinaciones proporcionan una actividad catalítica mejorada.

25 Catalizadores adecuados para la activación del peróxido de hidrógeno en la presente invención incluyen las sales de metales alcalinos y de metales alcalinotérreos de oxocloruros, por ejemplo, clorato de sodio (NaClO₃), clorato de litio (LiClO₃), clorato de magnesio (Mg(ClO₃)₂), perclorato de sodio, (NaClO₄), clorito de sodio (NaClO₂) y similares. Otras sales solubles en agua que se pueden usar como catalizador incluyen permanganato de potasio (KMnO₄), peroximonosulfato de potasio (2KHSO₅·KHSO₄·K₂SO₄), bromatos de sodio (NaBrO₃) o de potasio (KBrO₃), y otros compuestos similares.

30 Los catalizadores preferidos para la activación del peróxido de hidrógeno en esta invención son las sales de clorato y las sales de clorito solubles en agua, siendo preferidas las sales solubles en agua de sodio y de potasio. El clorato de sodio (NaClO₃) es especialmente preferido como un activador catalítico para el peróxido de hidrógeno, en el método de la presente invención. Estas sales de catalizador del peróxido de hidrógeno tienen la ventaja de proporcionar la deseada actividad de activación catalítica y de no introducir especies de metales no deseadas en el medio que se está tratando con el peróxido de hidrógeno activado. Además, las gotitas acuosas atomizadas que contienen estas sales solubles de catalizador se pueden someter a evaporación para producir sólidos de catalizador en partículas con tamaños muy pequeños de partículas y son activadores altamente eficaces para el peróxido de hidrógeno en el método de esta invención.

35 Otros catalizadores de activación incluyen compuestos como óxidos e hidróxidos, por ejemplo, de hierro (por ejemplo, Fe₂O₃), cobre, manganeso, magnesio, paladio, platino, níquel, plata (por ejemplo, AgO) y similares, así como metales catalíticos o iones de metales en sí mismos, por ejemplo, hierro, cobre, manganeso, magnesio, cromo, níquel, plata, y quelatos de tales metales. Algunos de estos catalizadores de metal, sin embargo, se pueden considerar que introducen una especie no deseada en el medio que se está tratando con peróxido de hidrógeno activado y por esta razón no se pueden favorecer para su uso como activador.

40 Catalizadores de activación del peróxido de hidrógeno preferidos entre los metales y las sales de metales incluyen sales de hierro (particularmente Fe⁺²), que pueden ser más rentables que otras sales solubles de metales pesados o de metales preciosos. Se debe señalar, independientemente de la presente invención, que una disolución acuosa que combina Fe⁺² y peróxido de hidrógeno es el bien conocido reactivo de Fenton, desarrollado en la década de 1890 y, a menudo usado como agente oxidante en el tratamiento de contaminantes orgánicos en las corrientes de aguas residuales.

45 Catalizadores del peróxido de hidrógeno adecuados también pueden incluir compuestos o metales que, en forma de partículas finamente divididas, exhiben la deseada actividad catalítica con el peróxido de hidrógeno. Tales compuestos de catalizador sólidos en partículas o metales se pueden suspender en un medio acuoso y la suspensión acuosa se puede conformar en gotitas, de las que se elimina el agua por evaporación para producir el catalizador sólido en partículas. La única limitación de este enfoque es que el catalizador suspendido debe tener

unas dimensiones de tamaño que estén dentro de los intervalos preferidos de tamaño de partícula indicados anteriormente para el catalizador sólido en partículas que está en contacto con el peróxido de hidrógeno.

5 El catalizador de activación del peróxido de hidrógeno es muy eficiente y se puede emplear en cantidades que son relativamente pequeñas en comparación con el peróxido de hidrógeno que se está activando. El catalizador de activación del peróxido de hidrógeno se emplea preferiblemente en cantidades que son menores de 1 mol de catalizador por mol de peróxido de hidrógeno. Para las sales de catalizador solubles de metal alcalino preferidas como el clorato de sodio y el clorito de sodio, la cantidad de catalizador empleado puede variar de aproximadamente 0,1 moles a aproximadamente 0,5 moles de compuesto de catalizador por mol de peróxido de hidrógeno.

10 Aunque anteriormente se han indicado las cantidades preferidas de catalizador del peróxido de hidrógeno, el catalizador de clorato de sodio se puede emplear en cantidades relativamente bajas, con relación a la cantidad del peróxido de hidrógeno que se está activando. El clorato de sodio en cantidades de menos de 0,1 moles por mol de peróxido de hidrógeno proporcionará una formación aumentada de radicales hidroxilo a partir del peróxido de hidrógeno, a través del método de activación de esta invención.

Temperatura de activación

15 El método de la presente invención es único en que la activación del peróxido de hidrógeno se puede llevar a cabo a temperaturas relativamente bajas, en contraste con las técnicas de la técnica anterior en las que el peróxido de hidrógeno se activa a temperaturas elevadas. El método de activación de esta invención activa de manera eficiente el peróxido de hidrógeno a temperaturas relativamente bajas.

20 En realizaciones preferidas del método de activación de esta invención, el peróxido de hidrógeno atomizado se pone en contacto con el catalizador de activación a una temperatura de al menos aproximadamente 93,3°C (200°F), y más preferiblemente al menos aproximadamente 148,9°C (300°F), para facilitar la activación del peróxido de hidrógeno. El intervalo de temperaturas para la activación del peróxido de hidrógeno por contacto del peróxido de hidrógeno acuoso atomizado con el catalizador activador es bastante amplio, por ejemplo, de aproximadamente 93,3°C (200°F) a aproximadamente 537,8°C (1.000°F). El intervalo preferido para la activación del peróxido de hidrógeno en el método de esta invención es de aproximadamente 93,3°C (200°F) a aproximadamente 454,4°C (850°F), siendo un intervalo más preferido de aproximadamente 93,3°C (200°F) a aproximadamente 343,3°C (650°F).

30 El método de activación del peróxido de hidrógeno de esta invención evita el inconveniente de la activación del peróxido de hidrógeno acuoso con un catalizador, a saber, el catalizador normalmente no se puede incorporar en la disolución acuosa del peróxido de hidrógeno antes de tiempo o en un punto en el que se desea o necesita el peróxido de hidrógeno activado ya que la activación catalizada tiene lugar rápidamente.

35 Una ventaja particular del método de activación a baja temperatura de esta invención es que el peróxido de hidrógeno se puede atomizar fácilmente en una corriente de gases que se está tratando, sin que sean necesarias disposiciones especiales de refrigeración para evitar una descomposición prematura del peróxido de hidrógeno acuoso concentrado en las boquillas de atomización o en la red asociada de tuberías de suministro de tales boquillas.

40 Otra ventaja adicional del método de activación de esta invención es que el peróxido de hidrógeno se activa a temperaturas elevadas, por ejemplo, por encima de aproximadamente 343,3°C (650°F), con una excelente eficiencia en la formación de radicales hidroxilo reactivos. Esta activación catalítica altamente eficiente del peróxido de hidrógeno a tales temperaturas elevadas permite el uso de menores cantidades de peróxido de hidrógeno que de otro modo se usarían a tales temperaturas elevadas, en la formación no catalizada de radicales hidroxilo a tales temperaturas elevadas, para la reacción con un contaminante específico o con otras especies químicas que se desean oxidar.

Aplicaciones para el peróxido de hidrógeno activado- Tratamiento de corrientes de gases de chimenea

45 La etapa de activación en el método de esta invención se consigue catalíticamente, mediante la puesta en contacto del peróxido de hidrógeno concentrado acuoso atomizado con un catalizador de peróxido de hidrógeno en un aerosol de gotitas atomizadas, para activar el peróxido de hidrógeno mediante la formación de radicales libres. El peróxido de hidrógeno activado es útil para una variedad de propósitos, en particular para reacciones de oxidación con otras especies.

50 La activación del peróxido de hidrógeno en esta invención es muy útil para el tratamiento y eliminación de contaminantes presentes en corrientes de gases, tales contaminantes incluyen óxidos de nitrógeno (NO_x) y mercurio en corrientes de gases, por ejemplo, en las corrientes de gases chimenea procedentes de combustión, que eventualmente se liberan a la atmósfera. Corrientes de gases diferentes a las corrientes de gases de chimenea procedentes de combustión son susceptibles de tratamiento por el método de esta invención, por ejemplo, corrientes de gases procedentes de la incineración de residuos. Los contaminantes en corrientes de gases procedentes del uso de combustibles alternativos, tales como biosólidos (por ejemplo lodos de depuradora u otros sólidos residuales de aguas residuales) se pueden tratar del mismo modo en el método de esta invención.

La corriente de los gases de chimenea procedentes de combustión que salen de la zona de combustión de una fuente estacionaria contienen una variedad de componentes que se reducen o eliminan de manera deseable de los gases de chimenea antes de ser descargados a la atmósfera, entre los que están NO_x (por ejemplo, en particular NO) y los componentes de Hg que se pueden tratar según una realización de la presente invención. La composición exacta de los gases de chimenea procedentes de combustión depende principalmente de la naturaleza del combustible (por ejemplo, carbón (de alto/bajo contenido de azufre, bituminoso/antracita), petróleo, coque o gas natural, etc.) y del diseño del horno y de la caldera, y de los parámetros operativos.

Una corriente de gases de chimenea representativa obtenida de la combustión de carbón de alto contenido en azufre que contiene un 2,5 % en peso de azufre, quemado usando un 10 % de exceso de aire, tiene la composición mostrada en la Tabla 1.

Tabla 1.- Composición de gases de chimenea

Componente	Concentración: base en volumen
SO_2	0,22 %
SO_3	20 partes por millón (ppm)
NO	400 ppm
NO_2	60 ppm
H_2O	9 %
CO_2	15 %
Hg	1 parte por billón (ppb)
Otros Gases	76 %

La anterior composición de gases de chimenea está destinada simplemente a ser ilustrativa de una corriente típica de gases de chimenea procedentes de combustión. El peróxido de hidrógeno activado de la presente invención es versátil, se adapta para su uso en el tratamiento de una variedad de contaminantes gaseosos y en partículas (sólidas o líquidas) en un amplio intervalo de diferentes composiciones de gases de chimenea. El peróxido de hidrógeno activado de esta invención es especialmente notable por su utilidad en el tratamiento de modificación o suplementario de contaminantes de gases de chimenea en los sistemas existentes para el control de la contaminación atmosférica. Un experto en la técnica, sin embargo, reconocerá que son posibles otras aplicaciones de uso final útiles además del tratamiento de gases de chimenea con esta invención, que proporciona una catálisis a baja temperatura del peróxido de hidrógeno para propiedades oxidativas mejoradas.

El peróxido de hidrógeno activado en la presente invención es especialmente útil para la eliminación dirigida de dos componentes problemáticos de la corriente de gases de chimenea, es decir, NO_x y Hg, antes de que el gas de chimenea se libere a la atmósfera. Las concentraciones de NO_x y Hg se pueden reducir significativamente mediante el tratamiento con peróxido de hidrógeno activado según esta invención, sin recurrir a las temperaturas elevadas usadas en la técnica anterior para la activación del peróxido de hidrógeno. La invención facilita la eliminación eficiente de estos contaminantes problemáticos usando el equipo existente para el control de la contaminación de los gases de chimenea y el tratamiento de los gases de chimenea a temperaturas de tratamiento relativamente bajas usando peróxido de hidrógeno activado según esta invención.

Además, la presente invención es útil para reducir la concentración del amoníaco residual (NH_3) que permanece sin reaccionar en una corriente de gases de chimenea tratada con amoníaco inyectado para el control de NO_x a través de sistemas de reducción selectiva catalítica (SCR, por sus siglas en inglés) o de sistemas de reducción selectiva no catalítica (SNCR, por sus siglas en inglés). Las concentraciones típicas de amoníaco residual pueden ser aproximadamente 5-20 ppm (en volumen) de NH_3 en las corrientes de gases de chimenea tratadas con SNCR y aproximadamente 5-10 ppmv de NH_3 en las corrientes de gases de chimenea tratadas con SCR.

El método de activación del peróxido de hidrógeno de esta invención proporciona peróxido de hidrógeno activado, que también es altamente reactivo con otros contaminantes en las corrientes de gases de chimenea procedentes de combustión, por ejemplo, trióxido de azufre (SO_3) o dióxido de azufre (SO_2) y otros gases ácidos, pero los contaminantes diana de principal interés son los mencionados anteriormente.

El método de activación del peróxido de hidrógeno se puede emplear también para proporcionar peróxido de hidrógeno activado útil en el tratamiento de compuestos orgánicos que están presentes, como contaminantes, subproductos de combustión o subproductos de reacción, en una corriente de gases de chimenea procedentes de

combustión. Tales compuestos orgánicos incluyen propano, compuestos orgánicos usados como fuente de combustible, y subproductos quemados de forma incompleta tales como fenoles, bencenos, y otros compuestos aromáticos, y similares.

Temperatura de tratamiento y tiempo de residencia

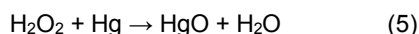
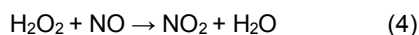
- 5 El método de activación del peróxido de hidrógeno se puede llevar a cabo mediante la selección de un punto de tratamiento adecuado, desde el punto de vista de la temperatura de los gases de chimenea y de los contaminantes presentes que necesitan tratamiento. La activación del peróxido de hidrógeno se lleva a cabo preferiblemente con temperaturas de la corriente de los gases de chimenea que varían de aproximadamente 93,3°C (200°F) a aproximadamente 454,4°C (850°F) y, más preferiblemente, de aproximadamente 93,3°C (200°F) a
- 10 aproximadamente 343°C (650°F)

El tiempo de residencia requerido para que el peróxido de hidrógeno activado entre en contacto con la corriente de los gases de chimenea que contiene los contaminantes es normalmente muy corto, ya que el peróxido de hidrógeno se activa dentro de un tiempo muy corto. Normalmente son suficientes tiempos de residencia de una fracción de segundo hasta aproximadamente 2 a aproximadamente 3 segundos.

- 15 Cantidad de peróxido de hidrógeno activado para la reacción

La cantidad de peróxido de hidrógeno introducida y puesta en contacto con la corriente de los gases de combustión proporciona deseablemente al menos una cantidad estequiométrica de peróxido de hidrógeno con respecto a la cantidad de especies contaminantes en la corriente de los gases de chimenea procedente de combustión que está siendo objeto de eliminación, por ejemplo, NO o Hg o ambos. La reacción del peróxido de hidrógeno con el NO y con

20 el Hg se cree que procede por las siguientes reacciones:



Se debe tener en cuenta que las cantidades de peróxido de hidrógeno a las que se hace referencia en esta memoria descriptiva se basan en la cantidad de las especies contaminantes objetivo a ser eliminadas: si la corriente de los gases de chimenea contiene 100 ppm de NO y el 50 % del NO está destinado a su eliminación, entonces la cantidad de peróxido de hidrógeno calcinado usado se basa en la cantidad estequiométrica requerida para eliminar 50 ppm de NO (es decir, el 50 % de 100 ppm).

25

La cantidad de peróxido de hidrógeno empleada puede ser menor de una cantidad estequiométrica, por ejemplo, aproximadamente la mitad de la estequiométrica, pero preferiblemente se proporciona al menos aproximadamente una cantidad estequiométrica, y más preferiblemente al menos aproximadamente dos veces la cantidad estequiométrica, de peróxido de hidrógeno (H₂O₂), basada en la cantidad de especies objetivo (por ejemplo, NO, Hg u otras especies) a ser eliminadas de la corriente de los gases de chimenea. La cantidad de peróxido de hidrógeno introducida para su puesta en contacto con las especies objetivo puede proporcionar un exceso estequiométrico significativo, de hasta aproximadamente diez veces la cantidad estequiométrica basada en la cantidad de las especies objetivo a ser eliminada de la corriente de los gases de chimenea.

30

35

Sitios de inyección para el tratamiento de los gases de chimenea con peróxido de hidrógeno activado

La presente invención proporciona flexibilidad en la elección de los sitios de la corriente de los gases de chimenea para la introducción y activación del peróxido de hidrógeno, en el tratamiento de una corriente de gases de chimenea procedentes de una fuente de combustión estacionaria. Dado que el método de activación del peróxido de hidrógeno de esta invención no requiere altas temperaturas (por ejemplo, >426,7°C-482,2°C (800-900°F) para la activación, existen muchos lugares aguas abajo, donde el gas de combustión se ha enfriado o se ha sometido a operaciones de recuperación de calor, disponibles para la eliminación altamente eficiente de los contaminantes de los gases de chimenea procedentes de la corriente de los gases de chimenea.

40

Sitios de inyección o de introducción para la activación del peróxido de hidrógeno según esta invención en los conductos de la corriente de los gases de chimenea de una planta de generación de energía eléctrica podrían incluir, por ejemplo, aguas abajo de operaciones unitarias de tratamiento por SCR (por sus siglas en inglés reducción selectiva catalítica) o de SNCR (reducción selectiva no catalítica), aguas arriba (lado caliente) o aguas abajo (lado frío) de un dispositivo de intercambio de calor tipo precalentador, y, bien antes o después de otras operaciones unitarias de tratamiento anti-contaminación (dispositivos de recogida de sólidos, etapas de desulfuración, etc.)

45

El contacto entre el peróxido de hidrógeno y el catalizador en partículas en la corriente de los gases de chimenea se facilita por la dispersión o suspensión del catalizador de activación en partículas en la corriente de los gases, durante la activación del peróxido de hidrógeno y su reacción con los contaminantes de la corriente de los gases de chimenea. El catalizador disperso se puede capturar fácilmente en un dispositivo de recogida de sólidos, tal como un filtro de mangas o un precipitador electrostático, lo que permite el contacto continuo entre el catalizador y el peróxido de hidrógeno en la corriente de los gases que pasa a través del dispositivo de recogida de sólidos.

50

55

Un experto en la técnica reconocerá, en base a la descripción anterior, que los compuestos reactivos útiles en el método de la presente invención no se limitan al peróxido de hidrógeno y a otros compuestos de peróxido, por ejemplo, ácido peracético, que se beneficia de la activación catalítica.

5 Compuestos reactivos adecuados para su uso en esta invención incluyen también otros compuestos que se puedan transportar en un líquido portador capaz de ser atomizado en un aerosol de gotitas de pequeño tamaño y cualquier catalizador adecuado (para catalizar una reacción o activación que incluya el compuesto reactivo) que también pueda ser transportado en un líquido portador capaz de ser atomizado en un aerosol de gotitas de pequeño tamaño. Las gotitas atomizadas que contienen el catalizador deben ser susceptibles de volatilización o evaporación del líquido portador para producir un catalizador en partículas finamente dividido que está en contacto con el compuesto reactivo para facilitar una reacción catalizada que implica el compuesto reactivo.

10 El siguiente Ejemplo no limitante ilustra una realización preferida de la presente invención.

Ejemplo

El Ejemplo ilustra la aplicación de una realización preferida de la presente invención que usa peróxido de hidrógeno activado para la eliminación del NO_x en una corriente de gases de chimenea resultante de la combustión del carbón.

15 La corriente de gases de chimenea procedente de combustión contenía aproximadamente 205-245 ppm (en volumen) de NO, antes del tratamiento de los gases de chimenea con peróxido de hidrógeno. La conversión del NO se midió por análisis de la concentración de NO y de NO_x en la corriente de los gases de chimenea (NO_x incluye NO y NO₂), aguas abajo del punto de tratamiento, en el lado frío del precalentador de aire antes de la recogida de sólidos con un precipitador electrostático.

20 El peróxido de hidrógeno empleado era H₂O₂ acuoso al 50 % en peso. El catalizador usado era clorato de sodio (NaClO₃), y se usó NaClO₃ como una disolución acuosa de NaClO₃ al 35 % en peso. El peróxido de hidrógeno y el clorato de sodio acuoso se introdujeron como un aerosol atomizado en la corriente de los gases de chimenea, estando la boquilla de pulverización montada en los conductos de los gases de chimenea.

25 La boquilla de pulverización contenía canales separados de líquidos para la disolución acuosa del peróxido de hidrógeno y (cuando se usaba) para la disolución acuosa del clorato de sodio, usando aire como gas de atomización. El diseño de la boquilla proporcionó la mezcla íntima de la disolución acuosa del peróxido de hidrógeno y de la disolución acuosa del clorato sódico (catalizador) en la punta de la cámara de la boquilla, justo antes de la atomización, de tal manera que las gotitas acuosas atomizadas individuales probablemente contenían el peróxido de hidrógeno y el clorato de sodio.

30 Con referencia ahora a las figuras, la Figura 1 muestra los resultados de dos estudios, el primero usando sólo peróxido de hidrógeno y el segundo usando peróxido de hidrógeno activado con clorato de sodio, en un tratamiento de gases de chimenea que contenían NO. La Figura 1 muestra los resultados como conversiones de NO en función de varias relaciones molares de H₂O₂:NO, ya sea usando sólo H₂O₂ (con fines comparativos) o H₂O₂ activado con catalizador de NaClO₃.

35 En los estudios para la Figura 1, la temperatura de la corriente de los gases de chimenea era aproximadamente 454,4°C (850°F), en el punto en el cual se introducía el peróxido de hidrógeno en los gases de chimenea que contenían NO a través de la atomización por la boquilla de pulverización. El tiempo de residencia (del peróxido de hidrógeno en contacto con la corriente de los gases de chimenea que contenían NO) se mantuvo constante, a aproximadamente 1,4 segundos. La cantidad de catalizador de clorato de sodio empleada, con respecto a la cantidad de NO en la corriente de los gases de chimenea, se mantuvo constante (a pesar del uso de cantidades variables de peróxido de hidrógeno) a una relación molar constante de aproximadamente 0,3 moles de NaClO₃ por mol de NO.

40 Como se muestra por los datos de la Figura 1, los resultados para el uso del peróxido de hidrógeno solo (a relaciones molares de 0,82, 1,25, 1,96 y 2,32 moles de H₂O₂ por mol de NO), indican que la conversión porcentual del NO aumentaba gradualmente con el aumento de las relaciones molares. Sin embargo, se obtuvieron conversiones de NO relativamente bajas: menores de una conversión del 10 %, excepto a las relaciones molares más altas de H₂O₂:NO de 2,32, donde se logró una conversión menor del 20 %.

45 Los datos en la Figura 1 muestran conversiones de NO aumentadas significativamente cuando el peróxido de hidrógeno se activaba catalíticamente, usando clorato de sodio que se atomizaba en gotitas acuosas simultáneamente junto con la atomización del peróxido de hidrógeno acuoso. Los resultados en la Figura 1 muestran conversiones de NO que varían entre ~33 % a ~48 % de conversión de NO a las tres relaciones molares de H₂O₂:NO usadas (0,86, 1,19 y 2,12 moles de H₂O₂ activado por catalizador por mol de NO).

50 En otro estudio y como se muestra en la Figura 2, la temperatura de la corriente de los gases de chimenea se varió en un estudio de las conversiones de NO usando peróxido de hidrógeno de nuevo activado con clorato de sodio, en un tratamiento de los gases de chimenea que contenían NO. La Figura 2 muestra los resultados de este estudio, representando las conversiones del NO en función de tres relaciones molares de H₂O₂:NO, a tres temperaturas de

ES 2 611 135 T3

los gases de combustión: $\sim 398,9^{\circ}\text{C}$ ($\sim 750^{\circ}\text{F}$); $\sim 426,7^{\circ}\text{C}$ ($\sim 800^{\circ}\text{F}$); y $\sim 454,4^{\circ}\text{C}$ ($\sim 850^{\circ}\text{F}$) (siendo esta última temperatura la usada en los estudios de la Figura 1).

5 Las conversiones del NO en cada una de las tres temperaturas usadas fueron buenas, variando de aproximadamente un 28 % (obtenida a la temperatura más baja de $\sim 398,9^{\circ}\text{C}$ ($\sim 750^{\circ}\text{F}$)) a aproximadamente un 49 % (obtenida a la temperatura más alta de $\sim 454,4^{\circ}\text{C}$ ($\sim 850^{\circ}\text{F}$)). Como se muestra por los puntos de los datos en la Figura 2, hubo una mejoría medible en la conversión de NO lograda con el aumento de las temperaturas de los gases de chimenea (temperatura de activación) y con relaciones molares de $\text{H}_2\text{O}_2:\text{NO}$ aumentadas.

10 Los estudios reportados en este Ejemplo, y cuyos resultados se muestran en las Figuras 1 y 2, demuestran que se logró una mejora significativa de la reactividad (medida mediante la conversión del NO en este Ejemplo) con peróxido de hidrógeno activado catalíticamente, en comparación con el peróxido de hidrógeno usado per se sin activación catalítica bajo condiciones por lo demás idénticas.

REIVINDACIONES

- 1.- Un método para el tratamiento de contaminantes en una corriente de gases que comprende:
- 5 atomizar simultáneamente en un aerosol de gotitas acuosas corrientes separadas de líquidos de (i) una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno concentrada con una concentración del al menos un 10 % en peso de peróxido de hidrógeno y (ii) un catalizador de activación del peróxido de hidrógeno contenido en un líquido acuoso, en donde el catalizador de activación del peróxido de hidrógeno se selecciona del grupo que consiste en óxidos de metal, hidróxidos de metal, iones de metal, metales, quelatos de metal o sales de clorato y clorito solubles en agua;
- 10 introducir el aerosol de gotitas en una corriente de gases que contiene contaminantes;
- evaporar el agua de las gotitas para promover el contacto del peróxido de hidrógeno con el catalizador de activación para la activación del peróxido de hidrógeno; y
- 15 proporcionar suficiente tiempo de residencia en la corriente de gases para la reacción del peróxido de hidrógeno activado con uno o más de los contaminantes en la corriente de los gases, en donde la etapa de la atomización simultánea se lleva a cabo usando una boquilla de pulverización en donde se introduce un gas de atomización a través de al menos un canal de gases en la boquilla, y en donde la boquilla tiene canales separados de líquidos para la atomización de las dos corrientes de líquidos.
- 2.- El método de la reivindicación 1, en donde el aire es el gas de atomización introducido a través de al menos un canal de gases en la boquilla.
- 3.- El método de la reivindicación 1, en donde el peróxido de hidrógeno acuoso concentrado tiene una concentración de al menos un 15 % en peso de H₂O₂.
- 20 4.- El método de la reivindicación 1, en donde las gotitas atomizadas tienen un diámetro medio menor de aproximadamente 100 µm.
- 5.- El método de la reivindicación 1, en donde las gotitas atomizadas tienen un diámetro medio menor de aproximadamente 60 µm.
- 25 6.- El método de la reivindicación 1, en donde la evaporación del agua de las gotas atomizadas se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 93,3°C (200°F) a aproximadamente 537,8°C (1.000°F).
- 7.- El método de la reivindicación 1, en donde el aerosol de gotitas atomizadas se introduce en la corriente de los gases de chimenea en un punto donde la corriente de los gases tiene una temperatura de aproximadamente 93,3°C (200°F) a aproximadamente 454,4°C (850°F).
- 30 8.- El método de la reivindicación 1, en donde los contaminantes tratados con el peróxido de hidrógeno activado se seleccionan del grupo que consiste en NO_x, Hg, SO_x, NH₃, y compuestos orgánicos.
- 9.- El método de la reivindicación 1, en donde los contaminantes en la corriente de los gases son contaminantes gaseosos.
- 10.- El método de la reivindicación 1, en donde la corriente de los gases es una corriente de gases de chimenea procedentes de la combustión de una fuente estacionaria.
- 35 11.- El método de la reivindicación 1, en donde la corriente de los gases es una corriente de gases de incineración de residuos.

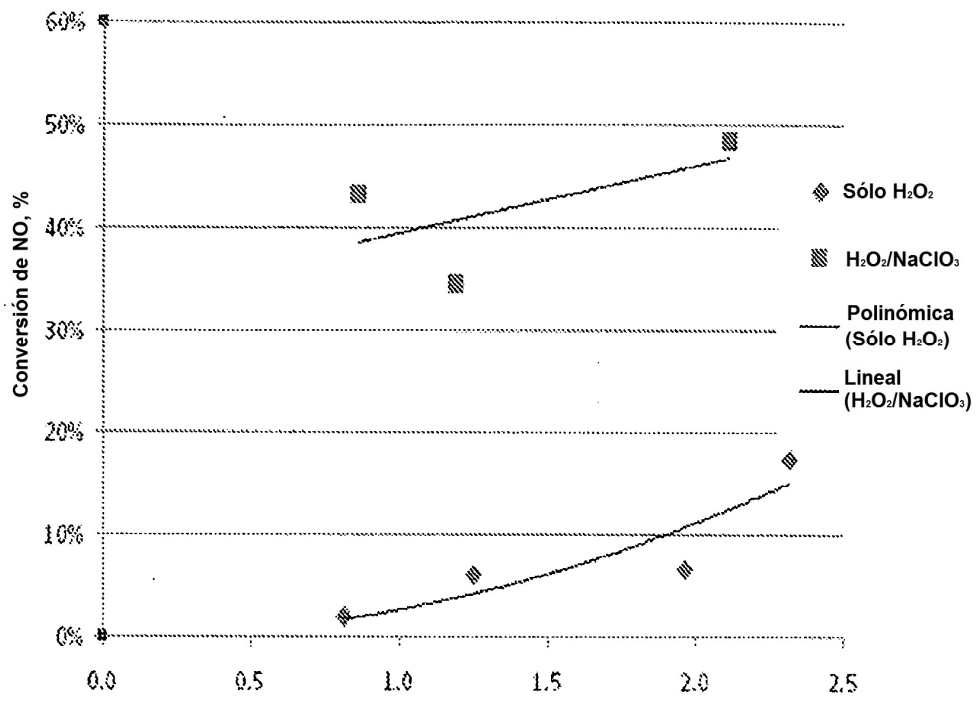


Figura 1

Conversión de NO vs. Relación molar $n_{H_2O_2}:n_{NO}$ con y sin catalizador de H₂O₂

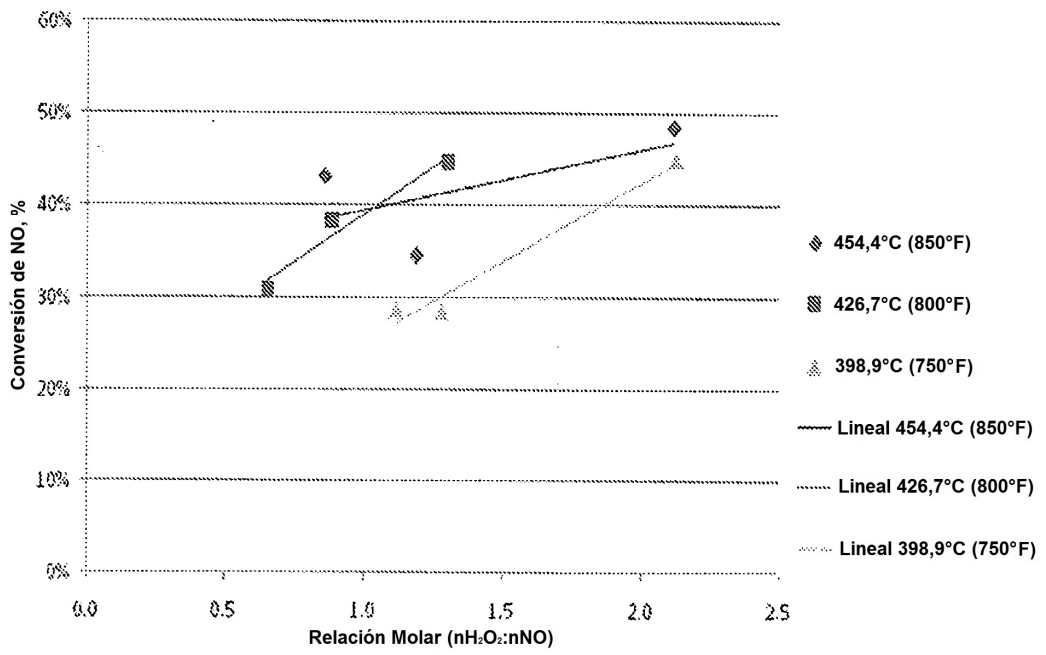


Figura 2

Conversión de NO vs. Relación molar $n_{H_2O_2}:n_{NO}$ a tres temperaturas