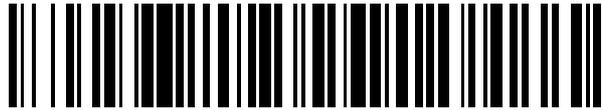


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 658 161**

51 Int. Cl.:

**B01D 53/64** (2006.01)

**B01D 53/74** (2006.01)

**B01D 53/02** (2006.01)

**B01D 53/86** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.10.2012 PCT/US2012/058646**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.04.2013 WO13052599**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.10.2012 E 12838395 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.11.2017 EP 2763784**

54 Título: **Procedimiento para el tratamiento de una corriente de gas para la eliminación de mercurio**

30 Prioridad:

**07.10.2011 US 201113269206**

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

**08.03.2018**

73 Titular/es:

**NALCO COMPANY (100.0%)  
1601 West Diehl Road  
Naperville, IL 60563-1198, US**

72 Inventor/es:

**ERGANG, NICHOLAS S.;  
KEISER, BRUCE A. y  
MIMNA, RICHARD**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 658 161 T3

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

**DESCRIPCIÓN**

Procedimiento para el tratamiento de una corriente de gas para la eliminación de mercurio

**Campo de la invención**

5 Esta descripción se refiere en general a un procedimiento para tratar una corriente de gas que contiene al menos mercurio. Más particularmente, esta invención se refiere a compuestos que comprenden un componente de metal o metaloide, un componente basado en azufre, y un componente opcional que contiene sílice. La invención tiene una relevancia específica para tales compuestos que absorben mercurio u oxidan el mercurio presente en las corrientes de gas.

**Antecedentes de la invención**

10 El control de emisiones de mercurio es deseado por la industria de generación de energía. La industria busca una forma más fácil de controlar la emisión de mercurio de los sistemas de generación de calor. Una metodología actualmente establecida en la práctica para el control de las emisiones de mercurio es la adición de compuestos que contienen halógeno a los combustibles o gases de combustión para mejorar la oxidación del mercurio, facilitando así su captura mediante sorbentes y licores de depuración (véase la patente de EE.UU. n° 6,808,692 y la patente de EE.UU. n° 6,878,358 y la solicitud de patente internacional WO2006/099509).

**Compendio de la invención**

20 La presente invención proporciona además un procedimiento para tratar una corriente de gas que contiene mercurio de acuerdo con la reivindicación 1. El procedimiento comprende aplicar la composición descrita en dicha corriente de gas por delante de un dispositivo de recogida de materia en forma de partículas. En realizaciones, dicha aplicación actúa para adsorber, absorber, u oxidar al menos una porción del mercurio o el compuesto que contiene mercurio presente en la corriente de gas.

**Descripción detallada de la invención**

25 La presente invención proporciona una composición que contiene un compuesto con un componente de azufre, específicamente un compuesto que tiene una fórmula de  $(\text{SiO}_2)_x(\text{OH})_y\text{M}_z\text{S}_a\text{F}$ . M comprende al menos uno de los siguientes cationes metálicos o metaloides: boro, magnesio, aluminio, calcio, titanio, vanadio, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, cinc, circonio, molibdeno, paladio, plata, cadmio, estaño, platino, oro y bismuto. S comprende una especie basada en azufre seleccionada de al menos uno de los siguientes: sales de sulfuro, ditiocarbamatos, y ditiocarbamatos basados en polímeros, sales de polisulfuro. Debe apreciarse que M puede comprender al menos uno de los metales citados, al menos uno de los cationes metaloides citados, o una combinación de ambos. En realizaciones, S consiste en al menos una de dichas especies basadas en azufre. F es un componente opcional y comprende al menos uno de los siguientes: un organosilano funcionalizado, un organosilano que contiene azufre, un organosilano que contiene amina y un organosilano que contiene alquilo con una cobertura de la superficie específica de aproximadamente 0,01 a 100%. En realizaciones, F consiste en al menos uno de dichos organosilanos. Debe apreciarse que la cobertura de la superficie específica de F se refiere a cubrir con F hasta 30 100% de la superficie restante (es decir, usar todos los grupos de superficie de silanol para unir un organosilano) que está disponible en presencia del componente M. La relación en moles de  $y/x$  es igual a aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,5 y la relación en moles de  $x/z$  es igual a aproximadamente 0,1 a aproximadamente 300. La relación en moles de  $a/z$  es de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5.

40 El compuesto puede estar en diversas formas y proporciones con respecto a los componentes de las composiciones. Además, varios productos pueden contener los compuestos abarcados por esta invención. Por ejemplo, las siguientes realizaciones de compuestos pueden ser independientes, pueden modificarse adicionalmente por medios químicos y/o físicos, o integrarse en otros productos, por ejemplo, productos de consumo o industriales.

45 En otra realización, la invención también proporciona una composición que comprende un compuesto que tiene una fórmula de:  $(\text{SiO}_2)_{15}(\text{OH})_y\text{Cu}_1\text{S}_5$  en donde  $y$  es la concentración de superficie relativa de especies hidroxilo como se determina por el contenido de humedad residual.

En otra realización, el compuesto comprende de aproximadamente 3% a aproximadamente 15% en peso en un material de base acuosa.

En otra realización, el compuesto comprende de aproximadamente 15% a aproximadamente 40% en peso en forma de torta húmeda.

50 En otra realización, el compuesto comprende de aproximadamente 40% a aproximadamente 99% en peso en forma de polvo.

En otra realización, el compuesto tiene un tamaño de partículas de aproximadamente 5 a aproximadamente 200  $\mu\text{m}$  que contiene nanopartículas agregadas que varían de aproximadamente 3 a aproximadamente 500 nm.

En otra realización, el compuesto tiene una superficie específica de aproximadamente 30 m<sup>2</sup>/g a aproximadamente 800 m<sup>2</sup>/g.

En otra realización, el compuesto tiene un volumen de poros de aproximadamente 0,3 cm<sup>3</sup>/g a aproximadamente 2,0 cm<sup>3</sup>/g.

5 En otra realización, se produce un producto filtrando un material de base acuosa a partir de una composición que comprende el compuesto descrito. En esta realización, el compuesto descrito comprende de aproximadamente 3% a aproximadamente 15% en peso en un material de base acuosa. En una realización, el material de base acuosa es una suspensión de base acuosa.

10 En otra realización, el producto se produce por secado de una composición que comprende el compuesto descrito a una temperatura de aproximadamente 100°C a aproximadamente 350°C.

Los compuestos se pueden preparar de varias maneras, tal como en la solicitud de patente de EE.UU. publicada nº 2007/0231249.

Como se indicó anteriormente, los productos que contienen azufre abarcados por esta invención se pueden preparar mediante los siguientes métodos.

15 Una metodología implica comenzar desde un punto de partida ácido.

20 En una realización, el método comprende formar un producto que contiene sílice que comprende las etapas de: a, proporcionar un precursor que contiene sílice (SCP) contenido en una disolución que tiene un pH inferior o igual a un pH de aproximadamente 7; b, opcionalmente, dopar el SCP con una o más especies de metales, en donde dicho dopaje se produce cuando la disolución tiene un pH inferior o igual a un pH de aproximadamente 7; c, ajustar el pH de la disolución a más de aproximadamente 7; d, añadir una cantidad eficaz de sal a la disolución de modo que la conductividad de la disolución sea mayor o igual a aproximadamente 4 mS, en donde dicha adición se produce antes, simultáneamente con, o después del ajuste del pH en la etapa 1c; e, opcionalmente, filtrar y secar el SCP; y f, opcionalmente, hacer reaccionar el producto seco de la etapa e con un grupo funcional y, opcionalmente, en donde el producto seco funcionalizado resultante es al menos uno de los siguientes: un producto que contiene sílice dopado con óxido metálico o dopado con sulfuro metálico funcionalizado.

25 En otra realización, el grupo funcional en la etapa f es un organosilano.

En otra realización, el precursor que contiene silicio se selecciona de al menos uno de los siguientes: ácido silícico, sílice coloidal, ortosilicato de tetraetil y sílice pirogénica dispersada.

En otra realización, el intervalo de pH del SCP en la etapa 1 (a) es de aproximadamente 3 a aproximadamente 4.

30 En otra realización, el pH del SCP se ajusta a más de 7 mezclando/interactuando las moléculas de dicho SCP con una disolución alcalina a una velocidad de cizallamiento de 6 a 23 m/s basada en la velocidad periférica. En otra realización, el método comprende además ajustar el pH del SCP a más de 7 mezclando dicho SCP con una disolución alcalina a través de una cámara de mezclado. Debe apreciarse que puede usarse cualquier dispositivo o cámara de mezclado adecuado en el método de la invención. Un ejemplo de una cámara de mezclado se describe en la patente de EE.UU. nº 7,550,060, "*Method and Arrangement for Feeding Chemicals into a Process Stream*".

40 En una realización, la cámara de mezclado comprende un primer conducto que tiene una o más entradas y salidas; un segundo conducto que tiene una o más entradas y salidas, en donde dicho primer conducto se fija a dicho segundo conducto y atraviesa dicho segundo conducto; una cámara de mezclado que tiene una o más entradas y salidas, en donde dicho segundo conducto se fija a dicha cámara de mezclado y en donde dichas salidas de dicho primer conducto y dichas salidas de dicho segundo conducto están en comunicación con dicha cámara de mezclado; y un adaptador que está en comunicación con dicha salida de dicha cámara de mezclado y está fijado a dicha cámara de mezclado. La cámara de mezclado puede luego unirse o comunicarse con un receptáculo que contiene/procesa (por ejemplo, un conducto) un producto mezclado. En una realización, dicha cámara de mezclado puede unirse o comunicarse con un receptáculo que contiene/procesa un producto mezclado resultante de dicho ajuste de pH de dicho SCP.

Además, se puede utilizar un dispositivo de mezclado Ultra Turax, número de modelo UTI-25 (disponible de IKA@Works, Inc., en Wilmington, N.C.),

50 Se contempla que se puede utilizar cualquier reactor o dispositivo/cámara de mezclado adecuados en el método de la invención.

En otra realización, el método comprende además ajustar el pH del SCP a más de aproximadamente 7 combinando dicho SCP con una disolución alcalina con mezclado, produciendo un número de Reynolds mayor o igual a 2.000, para formar el producto que contiene sílice.

- En otra realización, el método comprende además ajustar el pH del SCP a más de aproximadamente 7 combinando dicho SCP con una disolución alcalina en condiciones de flujo transicional (es decir, números de Reynolds entre 2.000 y 4.000) para formar el producto que contiene sílice.
- 5 En otra realización, el método comprende además ajustar el pH del SCP a más de 7 combinando dicho SCP con una disolución alcalina en condiciones de flujo turbulento (es decir, números de Reynolds superiores o iguales a 4.000) para formar el producto que contiene sílice.
- En otra realización, el pH del SCP se ajusta a un intervalo de pH de aproximadamente 7 a aproximadamente 11 con el uso de una composición química seleccionada de al menos uno de las siguientes: hidróxido de amonio, carbonato de amonio, bases minerales tales como, pero sin limitación, hidróxido de sodio y/o hidróxido de potasio, bases orgánicas tales como, pero sin limitación, hidróxido de trimetilamonio, silicatos alcalinos, sales de sulfuro tal como, pero sin limitación, sulfuro de sodio, y sales que contienen polisulfuro tales como, pero sin limitación, polisulfuro de calcio y/o polisulfuro de sodio.
- 10 En otra realización, la suspensión resultante de la etapa d se filtra y se seca de tal manera que la concentración de sólidos de dicho producto seco y filtrado aumenta de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 99% en peso.
- 15 En otra realización, la suspensión resultante de la etapa d se seca mediante inyección en la red de conductos de gas de combustión de manera que la concentración de sólidos de dicho producto seco aumenta de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 99% en peso.
- En otra realización, el producto seco de la etapa e se trata en la superficie con un organosilano mediante hidrólisis controlada y condensación del silano en la superficie de la sílice en al menos uno de los procedimientos: un disolvente orgánico, disolvente supercrítico, o un procedimiento exento de disolvente. Otra metodología implica comenzar desde un punto de partida alcalino.
- 20 En una realización, el método comprende formar un producto que contiene sílice que comprende las etapas de: a. proporcionar un precursor que contiene sílice (SCP) contenido en disolución que tiene un pH mayor que aproximadamente 7; b. ajustar el pH de la disolución a menos de o igual a aproximadamente 7; c. opcionalmente, dopar el SCP con una o más especies de metales, en donde dicho dopaje se produce cuando la disolución tiene un pH inferior o igual a un pH de aproximadamente 7; d. ajustar el pH de la disolución a más de aproximadamente 7; e. añadir una cantidad eficaz de sal a la disolución de modo que la conductividad de la disolución sea mayor o igual a 4 mS, en donde dicha adición tiene lugar antes, simultáneamente con, o después del ajuste del pH en la etapa 2d; f. opcionalmente, filtrar y secar el SCP; y g. opcionalmente, hacer reaccionar el producto seco de la etapa f con un grupo funcional y, opcionalmente, en donde el producto seco funcionalizado resultante es al menos uno de los siguientes: producto que contiene sílice dopado con óxido de metal o dopado con sulfuro de metal funcionalizado. En otra realización, el grupo funcional en la etapa g es un organosilano.
- 25 En otra realización, el precursor que contiene silicio se selecciona de al menos uno de los siguientes: ácido silícico, sílice coloidal, silicatos alcalinos, ortosilicato de tetraetil, y sílice pirogénica dispersada.
- 30 En otra realización, el pH del precursor que contiene silicio se ajusta mediante el uso de al menos uno de los siguientes: ácido carbónico, uno o más ácidos orgánicos tal como, pero sin limitación, ácido acético, uno o más ácidos minerales tales como, pero sin limitación, ácido sulfúrico y/o ácido clorhídrico de manera que el pH disminuye a un intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 7.
- 35 En otra realización, el intervalo de pH del SCP se ajusta a un intervalo de aproximadamente 3 a aproximadamente 4 con ácido acético.
- En otra realización, el pH del SCP se ajusta a un intervalo de pH de aproximadamente 7 a aproximadamente 11 con el uso de una sustancia química seleccionada de al menos una de las siguientes: hidróxido de amonio, carbonato de amonio, bases minerales, bases orgánicas, silicatos alcalinos, sales de sulfuro, y sales que contienen polisulfuro.
- 40 En otra realización, la suspensión resultante de la etapa e se filtra y se seca de manera que la concentración de sólidos de dicho producto seco y filtrado se incrementa de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 99% en peso.
- 45 En otra realización, la suspensión resultante de la etapa e se seca mediante inyección en la red de conductos de gas de combustión de manera que la concentración de sólido de dicho producto seco aumenta de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 99% en peso.
- 50 En otra realización, el producto seco de la etapa f se trata en su superficie con un organosilano mediante hidrólisis controlada y condensación del silano en la superficie de la sílice en al menos uno de los siguientes: un disolvente orgánico, disolvente supercrítico, o un procedimiento exento de disolvente.
- En otra realización, el pH del SCP se ajusta a más de 7 mezclando dicho SCP con una disolución alcalina a una

velocidad de cizallamiento de 6 a 23 m/s basada en la velocidad periférica.

En otra realización, el método comprende además ajustar el pH del SCP a más de aproximadamente 7 mezclando dicho SCP con una disolución alcalina a través de una cámara de mezclado. Un ejemplo de una cámara de mezclado se describe en la patente de EE.UU. nº 7,550,060, "*Method and Arrangement for Feeding Chemicals into a Process Stream*". En una realización, la cámara de mezclado comprende un primer conducto que tiene una o más entradas y salidas; un segundo conducto que tiene una o más entradas y salidas, en donde dicho primer conducto se fija a dicho segundo conducto y atraviesa dicho segundo conducto; una cámara de mezclado que tiene una o más entradas y salidas, en donde dicho segundo conducto se fija a dicha cámara de mezclado y en donde dichas salidas de dicho primer conducto y dichas salidas de dicho segundo conducto están en comunicación con dicha cámara de mezclado; y un adaptador que está en comunicación con dicha salida de dicha cámara de mezclado y está fijado a dicha cámara de mezclado. La cámara de mezclado puede luego unirse o comunicarse con un receptáculo que contiene/procesa (por ejemplo, un conducto) un producto mezclado. En una realización, dicha cámara de mezclado puede unirse o comunicarse con un receptáculo que contiene/procesa un producto mezclado resultante de dicho ajuste de pH de dicho SCP.

Además, se puede utilizar un dispositivo de mezclado Ultra Turax, número de modelo UTI-25 (disponible de IKA® Works, Inc. en Wilmington, N.C.). Se prevé que se pueda utilizar cualquier reactor o dispositivo/cámara de mezclado adecuados en el método de la invención.

En otra realización, el método comprende además ajustar el pH del SCP a más de aproximadamente 7, combinando dicho SCP con una disolución alcalina con mezclado produciendo un número de Reynolds mayor o igual a 2.000, para formar el producto que contiene sílice.

En otra realización, el método comprende además ajustar el pH del SCP a más de aproximadamente 7 combinando dicho SCP con una disolución alcalina en condiciones de flujo transicional (es decir, números de Reynolds entre 2.000 y 4.000) para formar el producto basado en sílice.

En otra realización, el método comprende además ajustar el pH del SCP a más de 7 combinando dicho SCP con una disolución alcalina en condiciones de flujo turbulento (es decir, números de Reynolds superiores o iguales a 4.000) para formar el producto que contiene sílice. Las especies basadas en azufre de la presente invención se pueden seleccionar de una lista representativa pero no se pretende que sea una lista limitativa de al menos uno de los siguientes: sales de sulfuro, ditiocarbamatos, ditiocarbamatos basados en polímeros y sales de polisulfuro. Las sales de sulfuro pueden ser, pero no se limitan a, sulfuro de sodio, sulfuro de potasio y/o sulfuros metálicos tal como sulfuro de cobre. Los ditiocarbamatos pueden ser, pero no se limitan a, dimetilditiocarbamato (DMDTC) o dietilditiocarbamato (DEDTC). Los ditiocarbamatos basados en polímeros contienen polímeros orgánicos que contienen el grupo funcional  $R_nCS_2$ , en donde R es un grupo alquilo que es lineal o ramificado. Un ejemplo de un ditiocarbamato basado en polímero comercialmente disponible se describe en las patentes de EE.UU. nºs 5,164,095 y 5,346,627. Los polisulfuros que se pueden usar en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, polisulfuro sódico y polisulfuro cálcico. La presente invención proporciona además una composición en la que el precursor que contiene sílice se aglomera con un dopante de óxido metálico de manera que la partícula discreta final que contiene sílice contiene una dispersión homogénea de partículas de óxido metálico en una estructura de alta superficie específica y alto volumen de poros. Se espera que la dispersión homogénea de partículas discretas de óxido metálico a lo largo de la estructura de partículas que contienen sílice proporcione una superficie específica más reactiva para un óxido metálico dado que una partícula de óxido metálico puro.

En una realización, la invención proporciona una metodología que implica comenzar desde un punto de partida ácido sin la presencia de un (SCP).

En una realización, el método comprende formar un producto a base de azufre que comprende las etapas de a, proporcionar una disolución de sal metálica con un pH inferior o igual a un pH de aproximadamente 7; b, ajustar el pH de la disolución a más de aproximadamente 7, en donde el ajuste del pH se produce con una fuente de sulfuro; c, añadir una cantidad eficaz de sal a la disolución de manera que la conductividad de la disolución sea mayor o igual a aproximadamente 4 mS, en donde dicha adición tiene lugar antes, simultáneamente con, o después del ajuste del pH en la etapa b; d, opcionalmente, filtrar y secar la suspensión; y e, opcionalmente, hacer reaccionar el producto seco de la etapa d con un grupo funcional y opcionalmente, en donde el producto seco funcionalizado resultante es un producto de sulfuro de metal. En otra realización, el grupo funcional en la etapa e es un organosilano.

En otra realización, el intervalo de pH de la disolución de sal metálica en la etapa 1 (a) es de aproximadamente 2 a aproximadamente 6.

En otra realización, el pH de la disolución de sal metálica se ajusta a más de aproximadamente 7 mezclando/interactuando las moléculas de dicha sal metálica con una disolución alcalina a una velocidad de cizallamiento de aproximadamente 6 a aproximadamente 23 m/s basada en la velocidad periférica. En otra realización, el método comprende además ajustar el pH de la disolución de sal metálica a más de aproximadamente 7 mezclando dicha disolución de sal metálica con una disolución alcalina a través de una cámara de mezclado.

Un ejemplo de una cámara de mezclado se describe en la patente de EE.UU. nº 7,550,060. "Method and Arrangement for Feeding Chemicals into a Process Stream". En una realización, la cámara de mezclado comprende un primer conducto que tiene una o más entradas y salidas; un segundo conducto que tiene una o más entradas y salidas, en donde dicho primer conducto se fija a dicho segundo conducto y atraviesa dicho segundo conducto; una cámara de mezclado que tiene una o más entradas y salidas, en donde dicho segundo conducto se fija a dicha cámara de mezclado y en donde dichas salidas de dicho primer conducto y dichas salidas de dicho segundo conducto están en comunicación con dicha cámara de mezclado; y un adaptador que está en comunicación con dicha salida de dicha cámara de mezclado y se fija a dicha cámara de mezclado. La cámara de mezclado puede luego unirse o comunicarse con un receptáculo que contiene/procesa (por ejemplo, un conducto) un producto mezclado. En una realización, dicha cámara de mezclado puede unirse o comunicarse con un receptáculo que contiene/procesa un producto mezclado resultante a partir de dicho ajuste de pH de dicha disolución de sal metálica.

Además, se puede utilizar un dispositivo de mezclado Ultra Turax, número de modelo UTI-25 (disponible de IKA® Works, Inc. en Wilmington, N.C.), se prevé que se pueda utilizar cualquier reactor o dispositivo/cámara de mezclado adecuados en el método de la invención.

En otra realización, el método comprende además ajustar el pH de la disolución de sal metálica a más de aproximadamente 7 combinando dicha disolución de sal metálica con una disolución alcalina que comprende una fuente de sulfuro con mezclado que produce un número de Reynolds mayor o igual a 2.000, para formar el producto a base de azufre.

En otra realización, el método comprende además ajustar el pH de la disolución de sal metálica a más de aproximadamente 7 combinando dicha disolución de sal metálica con una disolución alcalina que comprende una fuente de sulfuro en condiciones de flujo transicional (es decir, números de Reynolds entre 2.000 y 4.000) para formar el producto a base de azufre.

En otra realización, el método comprende además ajustar el pH de la disolución de sal metálica a más de aproximadamente 7 combinando dicha disolución de sal metálica con una disolución alcalina que comprende una fuente de sulfuro en condiciones de flujo turbulento (es decir, números de Reynolds superiores o iguales a 4.000) para formar el producto a base de azufre.

En otra realización, el pH de la disolución de sal metálica también se ajusta a un intervalo de pH de aproximadamente 7 a aproximadamente 11 con el uso de una composición química seleccionada de al menos uno de los siguientes: hidróxido de amonio, carbonato de amonio, bases minerales tales como, pero no limitadas a, hidróxido de sodio y/o hidróxido de potasio, bases orgánicas tales como, pero no limitadas a, hidróxido de trimetilamonio, silicatos alcalinos, sales de sulfuro tal como, pero no limitadas a, sulfuro de sodio y sales que contienen polisulfuro tales como, pero no limitadas a, polisulfuro de calcio y/o polisulfuro de sodio.

En otra realización, la suspensión resultante de la etapa c se filtra y se seca de tal manera que la concentración de sólidos de dicho producto seco y filtrado aumenta de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 99% en peso.

En otra realización, la suspensión resultante de la etapa c se seca mediante inyección con un atomizador o boquilla de pulverización en la red de conductos de gas de combustión de manera que la concentración de sólidos de dicho producto seco aumenta de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 99% en peso.

En otra realización, el producto seco de la etapa e se trata en su superficie con un organosilano mediante hidrólisis controlada y condensación del silano en la superficie de la sílice en al menos uno de los procedimientos: un disolvente orgánico, disolvente supercrítico o un procedimiento exento de disolvente. Los organosilanos que se pueden usar en la presente invención son bien conocidos en la técnica y se pueden representar en general mediante  $R_{(4-a)}-SiX_a$ , en donde a puede ser de 1 a 3. El grupo órgano funcional, R-, puede ser cualquier grupo funcionalizado que contiene alqueno o alifático tal como propilo, butilo, 3-cloropropilo, amina, tiol y combinaciones de los mismos, X es representativo de un grupo alcoxi hidrolizable, típicamente metoxi o etoxi. Algunos ejemplos son 3-tiopropilo y mercaptopropilsilanos.

Durante la preparación de la composición de esta invención, se agrega sal para aumentar la conductividad de la disolución de reacción a 4 mS. Los ejemplos de las sales que se pueden usar incluyen, pero no se limitan a, haluros de alcali y alcalinos, sulfatos, fosfatos y nitratos tales como sulfato de sodio, cloruro de potasio, cloruro de sodio, nitrato de sodio, sulfato de calcio y fosfato de potasio. Un experto en la técnica reconocerá que la cantidad eficaz de sal añadida para alcanzar la conductividad deseada variará dependiendo de la sal elegida.

Los tioles y aminas están representados generalmente por la clase de compuestos orgánicos e inorgánicos que contienen el grupo amino o tiol que tienen la fórmula general -B-(SH) o -B-(NH<sub>2</sub>), en donde B es un grupo lineal o ramificado que consiste en átomos de carbono tal como -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-, en donde n es de 1 a 15, en particular en donde a es de 1 a 6, y lo más preferido en donde a es 3. La composición química que contiene sílice o la composición química exenta de sílice se pueden aplicar a una variedad de procedimientos.

Como se estableció anteriormente, esta descripción se refiere a un procedimiento para tratar una corriente de gas que contiene mercurio, que comprende: aplicar la composición descrita a dicha corriente de gas por delante de un dispositivo de recogida de materia en forma de partículas.

5 En una realización, la composición adsorbe al menos una porción de al menos un compuesto que contiene mercurio en la corriente de gas.

En una realización, la composición absorbe al menos una porción de al menos un compuesto que contiene mercurio adsorbido en la corriente de gas.

10 En una realización, la composición oxida al menos un compuesto que contiene mercurio en la corriente de gas. El uso en este documento del término "sorbente", "suspensión" o similar pretende abarcar la composición descrita como un adsorbente, absorbente, u oxidante.

En una realización, el dispositivo de recogida de materia en forma de partículas es uno o más de los siguientes dispositivos: precipitación electrostática (ESP), filtración, separación inercial, filtro mangas, ciclón, absorbedor secador por pulverización (SDA), desulfurizador de gas de combustión húmedo (wFGD) o cualquier combinación de los mismos .

15 En otra realización, la corriente de gas se deriva de un sistema generador de calor que contiene al menos uno de los siguientes sistemas generadores de calor: un sistema de combustión; un sistema de combustión de centrales eléctricas; un sistema de combustión de carbón; un sistema de incineración de residuos; un horno; un horno para operaciones mineras; una caldera de recuperación; una corriente de procedimiento de gasificación de carbón; una corriente de producción de gas, un sistema de combustión de biomasa, y un sistema de procesamiento de mineral.

20 En otra realización, el sorbente se expone a la corriente de gas aplicando dicho sorbente a la corriente de gas con un gas portador; opcionalmente, en donde dicho gas portador es aire o nitrógeno; opcionalmente, en donde dicho gas portador se aplica aguas arriba del dispositivo de control de la materia en forma de partículas; y, opcionalmente, en donde dicho dispositivo de recogida de materia en forma de partículas contiene al menos uno de los siguientes dispositivos: ESP, filtro mangas, o ciclón.

25 En otra realización, la composición de la invención comprende una suspensión de sorbente (por ejemplo, una suspensión líquida o acuosa) que se aplica a la corriente de gas mediante inyección de dicha suspensión con un atomizador o boquilla de pulverización en la corriente de gas con un gas portador de modo que la suspensión líquida se dispersa en gotitas controladas.

30 En otra realización, el sorbente se aplica a la corriente de gas mediante la aplicación como una suspensión combinada con sorbentes de óxido de azufre alcalino tales como, pero sin limitación, trona, hidróxido de calcio, cal, cal hidratada o compuestos o materiales que contienen óxido de calcio o combinaciones de los mismos tal como se describe en la patente de EE.UU. n° 5,334,564 y la patente de EE.UU. n° 5,520,898, por ejemplo, a través de un secador por pulverización.

35 En otra realización, la suspensión de sorbente se aplica a la corriente de gas por aplicación como una suspensión combinada con sorbentes de óxido de azufre alcalino tales como, pero sin limitación, trona, hidróxido de calcio, cal, hidratos de cal o compuestos o materiales que contienen óxido de calcio o combinaciones de los mismos tal como se describe en la patente de EE.UU. n° 5,334,564 y la patente de EE.UU. n° 5,520,898, (por ejemplo, a través de un secador por pulverización).

40 En otra realización, el sorbente o la suspensión de sorbente se mezclan con una suspensión de sorbente de óxido de azufre alcalino en un depósito de retención de suspensión, depósito de alimentación, línea de recirculación, línea de alimentación o en línea con una cámara de mezclamiento antes de la aplicación de la suspensión a la corriente de gas. En una realización, la cámara de mezclamiento comprende un primer conducto que tiene una o más entradas y salidas; un segundo conducto que tiene una o más entradas y salidas, en donde dicho primer conducto se fija a dicho segundo conducto y atraviesa dicho segundo conducto; una cámara de mezclamiento que tiene una o  
45 más entradas y salidas, en donde dicho segundo conducto se fija a dicha cámara de mezclamiento y en donde dichas salidas de dicho primer conducto y dichas salidas de dicho segundo conducto están en comunicación con dicha cámara de mezclamiento; y un adaptador que está en comunicación con dicha salida de dicha cámara de mezclamiento y se fija a dicha cámara de mezclamiento. La cámara de mezclamiento puede luego unirse o comunicarse con un receptáculo que contiene/procesa (por ejemplo, un conducto) un producto mezclado.

50 En otra realización, el sorbente de óxido de azufre alcalino se aplica aguas arriba del sorbente. En una realización adicional, el sorbente que contiene óxido de azufre alcalino se agrega por separado del sorbente mediante métodos tales como FSI (Inyección de sorbente en horno).

En otra realización, el sorbente se aplica a la corriente de gas al alojar el sorbente en un aparato de lecho fijo a través del cual se hace pasar la corriente de gas.

55 En otra realización, el sorbente se combina con otros sorbentes inorgánicos tales como aluminosilicatos, materiales

que contienen sílice, o zeolitas o combinaciones de los mismos de 1 a 50%.

En otra realización, la composición de sorbente comprende además 1-50% de carbón activado.

En otra realización, el sorbente se mezcla en una proporción de 1-50% con carbón activado que se produce mediante el procedimiento Thief Carbon como se describe en la patente de EE.UU. nº 6.521.021.

- 5 En otra realización, la composición de sorbente comprende además 1-50% de un sorbente de mercurio basado en sílice o aluminosilicato tal como el descrito en la patente de EE.UU. nº 7,572,421. En otra realización, el procedimiento comprende además: aplicar un agente oxidante al gas de combustión.

En otra realización, el agente oxidante se aplica antes de dicho sorbente.

- 10 En otra realización, el agente oxidante se selecciona del grupo que consiste en: un halógeno molecular termolábil, bromuro cálcico, y compuestos que contienen halógeno, tales como, pero sin limitación, bromuro de hidrógeno, cloruro de hidrógeno, bromuro de amonio, cloruro de amonio, cloruro de sodio, bromuro de sodio, cloruro de calcio o combinaciones de los mismos.

- 15 En otra realización, hay una pluralidad de dispositivos de recogida de materia en forma de partículas; opcionalmente, en donde uno de dichos dispositivos de recogida de materia en forma de partículas se coloca posteriormente a otro dispositivo de recogida de materia en forma de partículas.

En otra realización, el sorbente se regenera calentando el sorbente a al menos 500°C para desorber el mercurio que se ha absorbido sobre el sorbente.

En otra realización, el sorbente o sorbente en combinación con otros materiales está contenido dentro de la bolsa de fibra utilizada en el filtro mangas.

- 20 En otra realización, el sorbente que contiene óxido de azufre alcalino se agrega por separado del sorbente por métodos tales como FSI.

- 25 En otra realización, el sorbente se combina con otros sorbentes de mercurio inorgánicos tales como, pero sin limitación, aluminosilicatos naturales o sintéticos, zeolitas o materiales basados en sílice. En otra realización, el carbón activado se reemplaza por o se mezcla con carbón activado halogenado que puede ser, pero que no se limita a, carbono activado clorado o carbono activado bromado.

En otra realización, el carbón activado se prepara a partir de materiales de partida basados en carbono tales como, pero sin limitación, carbón, lignito, madera, subproductos de la madera, o corteza.

- 30 En otra realización, el método de aplicación del sorbente o una composición a una corriente de gas para controlar la emisión y especiación de mercurio puede lograrse mediante diversos métodos conocidos en la técnica, por ejemplo, a través de una lanza, un medio adicional tal como una fuente de combustible, por ejemplo, carbón, una cinta transportadora, uno o más puertos en comunicación con un sistema de combustión, por ejemplo, puertos asimétricamente colocados.

En otra realización, la corriente de gas contiene al menos uno de los siguientes halógenos: cloruro, bromuro, yoduro, y sales de los mismos.

- 35 En otra realización, el agente oxidante se combina con dicho sorbente antes de dicho tratamiento de dicho gas de combustión.

En otra realización, el agente oxidante se aplica a la corriente de gas al menos en uno de los siguientes puntos de tiempo: antes, después y al mismo tiempo de dicha aplicación de dicho sorbente al gas de combustión.

En otra realización, el agente oxidante se transporta a la corriente de gas a través de uno o más medios.

- 40 En otra realización, el medio es carbón y dicha corriente de gas se deriva de al menos un sistema de combustión de carbón.

En otra realización, el sorbente contiene además uno o más halógenos.

En otra realización, el sorbente puede rastrearse en dicha corriente de gas.

- 45 En otra realización, el sorbente contiene uno o más restos o contiene uno o más grupos funcionales que pueden cuantificarse mediante una o más técnicas analíticas o protocolos de cuantificación.

En otra realización, los restos son magnéticos. Por ejemplo, los restos magnéticos se incorporan en las partículas que contienen sílice como se describe en esta descripción y sus equivalentes. Un experto en la técnica podría incorporar los restos, por ejemplo, restos magnéticos a la partícula, por ejemplo, partícula que contiene sílice.

En otra realización, el sorbente se controla mediante mediciones de fluorescencia y/o absorbancia.

En otra realización, el método comprende además monitorizar el sistema de emisiones de mercurio y responder con la adición de dicho sorbente de acuerdo con los niveles de mercurio en dicho sistema.

#### **Ejemplo 1 (no de acuerdo con la invención)**

5 En este ejemplo, se añadieron 2.180 g de ácido silícico al 7% en peso al producto remanente que contenía 450 g de agua desionizada (DI) y 150 g de ácido silícico calentado a 90°C. El ácido silícico se alimentó a 10 ml/min durante 3 h a través de una bomba peristáltica a un matraz de reacción de 5 L.

10 Se preparó una disolución que contenía 16,4 g de disolución de amoníaco al 25% en peso y 5,84 g de carbonato de amonio en 24,6 g de agua DI. La disolución se añadió al matraz de reacción rápidamente después de lo cual la viscosidad de la disolución aumentó significativamente. La mezcla se agitó durante 30 minutos, luego se alimentó el ácido silícico restante a 20 ml/mm. Una vez completada la alimentación del ácido silícico, el calentamiento se detuvo y la disolución se dejó enfriar.

15 La suspensión de sílice se filtró y liofilizó a 150°C para producir un polvo seco. El análisis de sorción de nitrógeno del polvo se realizó en una unidad Autosorb-1C de Quantachrome. La muestra se desgasificó a 300°C durante 2 h, luego se caracterizó por una superficie específica mediante el método BET multipunto (Brunauer, Emmett, y Teller - un ensayo de superficie específica), volumen total de poros, y BJH (Barrett-Joyner-Halenda) distribución del tamaño de poros por adsorción. Los datos físicos indicaron una superficie específica de 354 metros cuadrados por gramo, un volumen de poros de 1,19 cm<sup>3</sup>/g, y un diámetro de poros de 13,5 nm.

#### **Ejemplo 2**

20 En este ejemplo, se añadieron 1.414 g de ácido silícico al 8,3% en peso al producto remanente que contenía 16,3 g de sulfato de cobre, 400 g de agua DI y 200 g de ácido silícico calentado a 90°C. El ácido silícico se alimentó a 8 ml/min durante 3 h mediante una bomba peristáltica a un matraz de reacción de 5 L.

25 Se preparó una disolución que contenía 17,3 g de sulfuro de sodio y 11,8 g de amoníaco al 25% en peso en 200 g de agua DI. La disolución se añadió rápidamente al matraz de reacción después de 3 h de alimentación de ácido silícico donde la viscosidad de la disolución aumentó significativamente. La mezcla se agitó durante 30 minutos, luego se alimentó cualquier cantidad de ácido silícico restante a 16 ml/min. Una vez completada la alimentación del ácido silícico, el calentamiento se detuvo y la disolución se dejó enfriar.

30 La suspensión de sílice dopada con CuS se filtró y se secó a 105°C para producir un polvo seco. El análisis de sorción de nitrógeno del polvo se realizó en una unidad Autosorb-1C de Quantachrome. La muestra se desgasificó a 105°C durante 4 h, luego se caracterizó por una superficie específica mediante el método BET multipunto, volumen total de poros y distribución de tamaño de poros de adsorción BJH. El análisis de sorción de nitrógeno indicó una superficie específica de 321 metros cuadrados por gramo, un volumen de poros de 1,46 cm<sup>3</sup>/g, y un diámetro de poros de 18,2 nm.

#### **Ejemplo 3**

35 En este ejemplo, se prepararon tres disoluciones: A) 12 kg de sol de sílice Nalco N8691, B) 396 g de sulfato de cobre y 360 g de ácido acético glacial disueltos en 5,24 kg de agua DI, y C) 1,1 kg de disolución de polisulfuro cálcico y 900 g de amoníaco al 25 % en peso disuelto en 16 kg de agua DI. La disolución B se añadió a la disolución A, seguida de la adición posterior de la disolución C a una alta velocidad de cizallamiento. La mezcla se agitó durante 1-2 minutos antes de la filtración. Nalco N8691 se puede obtener de Nalco Company, 1601 West Diehl Road, Naperville, Ill., 60563.

40 La suspensión de sílice dopada con CuS se filtró y se secó por evaporación instantánea a 296°C (565°F) para producir un polvo seco. El análisis de sorción de nitrógeno del polvo se realizó en una unidad Autosorb-1C de Quantachrome. La muestra se desgasificó a 105°C durante 4 h, luego se caracterizó por una superficie específica BET multipunto, volumen total de poros y distribución de tamaño de poros por adsorción BJH. El análisis de sorción de nitrógeno indicó una superficie específica de 227 metros cuadrados por gramo, un volumen de poros de 0,45 cm<sup>3</sup>/g, y un diámetro de poros de 7,9 nm.

#### **Ejemplo 4**

50 En este ejemplo, se preparan tres disoluciones: A) 2 kg de sol de sílice Nalco N8691, B) 53,2 g de sulfato férrico y 60 g de ácido acético glacial disueltos en 887 g de agua DI, y C) 184 g de disolución de polisulfuro cálcico y 150 g de amoníaco al 2,5% en peso disuelto en 2.667 g de agua desionizada. La disolución B se agrega a la disolución A, seguida de la adición posterior de la disolución C a una alta velocidad de cizallamiento. La mezcla se agita durante 1-2 minutos antes de la filtración. La suspensión de sílice dopada con sulfuro de hierro después se filtra y se seca instantáneamente a 296°C (565°F) para producir un polvo seco.

**Ejemplo 5 (no de acuerdo con la invención)**

5 En este ejemplo, se preparan dos disoluciones: A) 1,65 g de sulfato de cobre disueltos en 25 g de agua DI y B) 4,6 g de disolución de polisulfuro de calcio y 0,5 g de carbonato de amonio diluidos en 25 g de agua DI. La disolución B se agrega a la disolución A con una alta velocidad de cizallamiento. La mezcla se agita durante 1-2 minutos antes de la inyección en la corriente de gas.

**Ejemplo 6**

10 El sorbente se inyecta en el gas de combustión de una central eléctrica de carbón en un lugar entre el precalentador de aire y el dispositivo de control de materia en forma de partículas. Para llevar a cabo la inyección, el sorbente es alimentado desde un silo de alimentación y transportado neumáticamente a través de lanzas de inyección posicionadas dentro del conducto de gases de combustión, proporcionando así una fina dispersión del material dentro del gas de combustión, cubriendo toda el área de la sección transversal del conducto. Las velocidades de alimentación del sorbente se determinan gravimétricamente y se establecen en el intervalo de 0,1 a 10 lb/MMacf según los objetivos de captura de mercurio deseados. La captura de mercurio de los gases de combustión por parte del sorbente se verifica mediante mediciones de concentraciones de mercurio de gases de combustión realizadas por trampas de sorbente del Apéndice K y monitores de emisión continua de mercurio (Hg-CEM), así como por  
15 medición del nivel de mercurio en ceniza.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para tratar una corriente de gas que contiene al menos un compuesto o especie de mercurio, comprendiendo el procedimiento: aplicar una composición a dicha corriente de gas por delante de un dispositivo de recogida de materia en forma de partículas, en donde dicha composición contiene un compuesto que tiene la siguiente fórmula  $(\text{SiO}_2)_x(\text{OH})_y\text{M}_z\text{S}_a\text{F}$ , en donde M comprende al menos uno de los siguientes cationes metálicos o metaloides: boro, magnesio, aluminio, calcio, titanio, vanadio, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, cinc, circonio, molibdeno, paladio, plata, cadmio, estaño, platino, oro y bismuto; S comprende una especie a base de azufre seleccionada de al menos uno de los siguientes: sales de sulfuro, ditiocarbamatos, ditiocarbamatos basados en polímeros, y sales de polisulfuro; F es un componente opcional y, si está presente, comprende al menos uno de los siguientes: un organosilano funcionalizado, un organosilano que contiene azufre, un organosilano que contiene amina, y un organosilano que contiene alquilo con una cobertura de superficie específica de 0,01-100%; la relación en moles de y/x es igual a 0,01 a 0,5 y la relación en moles de x/z es igual a 0,1 a 300; y la relación en moles de a/z es de 0,5 a 5.
2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además adsorber al menos una porción del al menos un compuesto o especie de mercurio, o comprende además oxidar al menos una porción del al menos un compuesto o especie de mercurio.
3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicho dispositivo de recogida de materia en forma de partículas es uno o más de los siguientes dispositivos: precipitación electrostática (ESP), filtración, separación inercial, filtro mangas, ciclón y absorbedor de secado por pulverización o desulfurizador de gases de combustión húmedos.
4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicha corriente de gas se deriva a partir de un sistema generador de calor y en donde dicho sistema generador de calor es al menos uno de los siguientes: un sistema de combustión; un sistema de combustión de centrales eléctricas; un sistema de combustión de carbón; un sistema de incineración de residuos; un horno; un horno para operaciones mineras; una caldera de recuperación; una corriente de procedimiento de gasificación de carbón; una corriente de producción de gas, un sistema de combustión de biomasa y un sistema de procesamiento de mineral.
5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la composición se expone a la corriente de gas aplicando dicha composición a la corriente de gas con un gas portador; preferiblemente, en donde el gas portador comprende aire o nitrógeno.
6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la composición comprende una suspensión sorbente y la suspensión sorbente se aplica a la corriente de gas mediante inyección de la suspensión sorbente con un atomizador o boquilla pulverizadora en la corriente de gas de manera que la suspensión sorbente se disperse en forma de gotitas controladas.
7. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la composición se aplica a la corriente de gas por aplicación como una mezcla en suspensión con sorbentes de óxido de azufre alcalinos aplicados simultáneamente o por separado, preferiblemente en donde la composición o mezcla en suspensión se mezcla con la suspensión sorbente de óxido de azufre alcalino en un depósito de retención, depósito de alimentación, línea de recirculación, línea de alimentación, o cámara de mezclamiento antes de la aplicación de la suspensión a la corriente de gas, en donde la composición se aplica a la corriente de gas alojando la composición en un dispositivo de lecho fijo a través del cual se hace pasar la corriente de gas, o en donde la composición se aplica a la corriente de gas arrastrando la composición con la corriente de gas en un dispositivo de lecho fluidizado.
8. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la composición comprende además 1-50% de carbón activado o carbón activado halogenado, o en donde dicha composición comprende además al menos un halógeno.
9. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además aplicar un agente oxidante al gas de combustión ya sea antes o después de que la composición se aplique a la corriente de gas, preferiblemente en donde dicho agente oxidante comprende al menos uno de los siguientes: un halógeno molecular termolábil, bromuro de calcio, un compuesto que contiene halógeno, y combinaciones de los mismos.
10. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde hay una pluralidad de dispositivos de recogida de materia en forma de partículas; opcionalmente, en donde uno de dichos dispositivos de recogida de materia en forma de partículas se coloca después de otro dispositivo de recogida de materia en forma de partículas.
11. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicha composición se regenera calentándola a al menos 500°C para desorber el mercurio que se ha adsorbido o absorbido sobre la composición.
12. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la composición se combina con otros sorbentes de mercurio inorgánicos seleccionados de al menos uno de aluminosilicatos naturales o sintéticos, zeolitas, materiales que contienen sílice, y combinaciones de los mismos.

13. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la corriente de gas contiene al menos uno de los siguientes halógenos: cloruro, bromuro, yoduro, y sales de los mismos.
14. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicha composición se controla mediante mediciones de fluorescencia y/o absorbancia con o sin un trazador inerte.
- 5 15. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además controlar el sistema de emisiones de mercurio y responder con la adición de dicha composición de acuerdo con los niveles de mercurio en dicho sistema.