

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 658 912**

51 Int. Cl.:

B01D 53/56 (2006.01)

B01D 53/60 (2006.01)

B01D 53/75 (2006.01)

B01D 53/86 (2006.01)

B01D 53/58 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.05.2010 PCT/US2010/034545**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.11.2010 WO10132563**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.05.2010 E 10775469 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.12.2017 EP 2440756**

54 Título: **Tratamiento de NO_x de gases de combustión**

30 Prioridad:

15.05.2009 US 178689 P

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

12.03.2018

73 Titular/es:

**PEROXYCHEM LLC (100.0%)
1735 Market Street, 16th Floor
Philadelphia, PA 19103, US**

72 Inventor/es:

**PFEFFER, HENRY, A. y
SMITH, DAVID, E.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 658 912 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

Tratamiento de NO_x de gases de combustión

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere al control de la polución del aire y más particularmente al tratamiento de una corriente de gas de combustión de una fuente estacionaria para retirar sus contaminantes de NO_x antes de que la corriente de gas sea liberada a la atmósfera.

Antecedentes de la invención

10 La combustión de combustibles tales como carbón, coque, gas natural o petróleo da como resultado típicamente la presencia de contaminantes en la corriente de gas de combustión que resulta del proceso de combustión o derivados de impurezas presentes en la fuente de combustible. Las plantas de energía de compañías eléctricas que queman carbón son una fuente significativa de tales contaminantes del aire del proceso de combustión, pero otras instalaciones estacionarias que queman combustible tales como hervidores industriales, incineradoras de residuos y plantas de fabricación también son fuentes de polución.

15 Los contaminantes del aire principales formados por estas fuentes estacionarias de combustión a alta temperatura son óxidos de azufre (p.ej., SO₂ y SO₃), llamados también gases SO_x, y óxidos de nitrógeno, llamados también gases NO_x, ambos de los cuales son gases ácidos. Otros contaminantes de combustión de interés en estos gases de combustión incluyen otros gases ácidos tales como HCl y HF, Hg (mercurio), CO₂ y particulados. Estos componentes contaminantes individuales de fuentes de combustión estacionarias han sido sometidos a requerimientos regulatorios cada vez más restrictivos durante las últimas tres décadas, y es probable que los estándares de emisión sean endurecidos en el futuro.

20 La retirada o reducción significativa de contaminantes de SO_x o NO_x, así como otros gases ácidos y mercurio elemental, requiere un sistema de control de la polución del aire integrado. Tales sistemas de control de la polución del aire integrados representan un particular desafío en situaciones que requieren retroajustar medidas de control de la polución de primera vez o adicionales o potenciadas, p.ej., las plantas de energía eléctrica que queman carbón más viejas sin ninguna medida de desulfuración o plantas de energía con controles de SO_x que requieren modificaciones para el control de las emisiones de los gases NO_x.

25 El óxido de nitrógeno u óxido nítrico (NO) y cantidades más pequeñas de dióxido de nitrógeno (NO₂) son los constituyentes normales de los contaminantes NO_x formados en la combustión de combustibles fósiles como carbón, coque y petróleo. La presencia de NO_x en una corriente de gas de combustión descargada a la atmósfera puede dar como resultado una "nube marrón" y es un contribuidor a la polución por ozono a nivel del suelo ("smog") y a la deposición de nitratos acidificantes.

30 Las técnicas de desulfuración por depuración húmeda utilizadas para la retirada de SO_x de gases de combustión son infructuosas en gran medida para la retirada del NO que está presente también, dado que este último tiene una solubilidad en agua baja y no es apto para técnicas de depuración por desulfuración con álcalis acuosos. Aunque la formación de NO_x puede ser controlada hasta cierto punto modificando las condiciones de combustión, las técnicas actuales para la retirada de NO_x de gas de combustión utilizan normalmente un tratamiento post-combustión del gas de combustión caliente por Reducción Catalítica Selectiva (SCR) o Reducción No Catalítica Selectiva (SNCR).

35 El procedimiento de Reducción Catalítica Selectiva utiliza un lecho o sistema catalítico para tratar una corriente de gas de combustión para la conversión selectiva (reducción) de NO_x a N₂. El procedimiento SCR utiliza normalmente amoníaco o urea como reaccionante, que es inyectado en la corriente de gas de combustión corriente arriba, antes de ser puesto en contacto con el catalizador. Los sistemas SCR en uso comercial consiguen típicamente tasas de retirada de NO_x de 80-90%, pero sistemas catalíticos mejorados proporcionan según se dice tasas de retirada por encima de 90%.

40 El procedimiento de Reducción No Catalítica Selectiva es análogo al SCR, excepto que no se emplea catalizador en el tratamiento de una corriente de gas de combustión con amoníaco o urea para la reducción selectiva de NO_x a N₂. Se requieren temperaturas de tratamiento altas para la reacción de reducción en SCNR. Los sistemas SNCR son favorables para el retroajuste de las plantas de las compañías eléctricas más pequeñas, debido a su instalación simplificada y requerimientos de equipos modestos. Un inconveniente para los sistemas SNCR comerciales es sus tasas de retirada de NO_x de sólo 30-70%.

45 Se describen en la técnica anterior muchas estrategias individuales para la retirada de componentes de SO_x y NO_x específicos. En la práctica comercial real, el desafío para la ingeniería es el diseño de un sistema de control de la polución del aire integrado que pueda ser retroajustado para plantas de compañías eléctricas que queman combustibles fósiles existentes que necesitan controles de polución actualizados o mejorados para uno o más de SO₂, SO₃, NO, NO₂, Hg, HCl, HF, CO₂ y particulados. Dado que las plantas de las compañías eléctricas individuales raramente son iguales, los sistemas de retroajuste necesitan ser adaptables a los requerimientos y necesidades
55 específicos de la planta de compañía eléctrica que se modifica.

5 La presente invención proporciona un sistema de retroajuste de la polución del aire para el control eficaz de amoniaco residual y NO_x en corrientes de gases de combustión tratadas por SCR o tratadas por SNCR, que utiliza peróxido de hidrógeno y un sorbente alcalino como reaccionantes. El nuevo sistema de retroajuste para la reducción del NO_x de esta invención no se describe ni sugiere en los tratamientos de la técnica anterior para reducir los contaminantes de SO_x y NO_x en corrientes de gases de combustión.

10 La patente de EE.UU. N° 4.213.944 de Azuhata et al. (Hitachi) describe un procedimiento para retirar óxidos de nitrógeno de una corriente de gas caliente que contiene los mismos añadiendo un agente reductor, preferiblemente amoniaco, y peróxido de hidrógeno a la corriente de gas caliente a una temperatura de 400-1.200°C para descomponer los óxidos de nitrógeno en gas nitrógeno y agua. El peróxido de hidrógeno se añade al mismo tiempo que o después del amoniaco, y se dice que aumenta la actividad del amoniaco, particularmente a temperaturas del gas de 400-800°C, descomponiendo el amoniaco para hacerlo reactivo con el NO_x. Se añade suficiente peróxido de hidrógeno con el amoniaco para que el exceso de amoniaco sin reaccionar se descomponga también.

15 Las patentes de EE.UU. N° 5.120.508 y 4.783.325 de Jones (Noell) describen métodos para convertir NO en NO₂ en una corriente de gas de combustión inyectando un gas que contiene un iniciador de peróxido y oxígeno en la corriente de gas que contiene NO. El iniciador de peróxido es preferiblemente propano, pero pueden ser también otros hidrocarburos o peróxido de hidrógeno o hidrógeno. La corriente de gas que contiene NO₂ resultante se trata después en una sección de absorción para retirar NO_x y SO_x con un sorbente seco tal como nahcolita o trona, siendo capturado el sorbente seco en un filtro de bolsa antes de que la corriente de gas tratada sea descargada a la atmósfera.

20 La patente de EE.UU. N° 5.670.122 de Zamansky et al. (Energy & Environmental Research) describe un método para retirar NO, SO₃, CO, hidrocarburos ligeros y vapor de mercurio (Hg) de gas de combustión inyectando en la corriente de gas gotitas atomizadas de peróxido de hidrógeno o bien una mezcla de peróxido de hidrógeno y metanol, para convertir los contaminantes del gas respectivos en NO₂, SO₂, CO₂ (para el CO e hidrocarburos ligeros) y HgO. El tratamiento se lleva a cabo a una temperatura del gas de aproximadamente 377°C a
25 aproximadamente 827°C, y los productos de reacción se retiran posteriormente en una operación de depuración corriente abajo. El tratamiento también puede llevarse a cabo en combinación con tecnología SNCR de reducción de NO_x, siendo tratada la corriente de gas de combustión tratada por SNCR corriente abajo con el tratamiento de inyección de H₂O₂ o H₂O₂/CH₃OH.

30 La patente de EE.UU. N° 5.240.689 de Jones se refiere a un método para reducir NO_x en gases efluentes de combustión que usa un procedimiento de dos etapas. Se inyectan precursores de NH_i en el gas de combustión a temperaturas mayores que 760°C (1.400°F), seguido de inyectar un iniciador de peróxido a temperaturas menores que 760°C (1.400°F), pero no descritas como menores que 638°C (1.180°F).

35 La patente de EE.UU. N° 6.676.912 de Cooper et al. (NASA) describe un método para retirar NO de corrientes de gases de combustión estacionarias por inyección de H₂O₂ en la corriente de gas para oxidar NO a NO₂ y HNO₃ y HNO₂, especies que son recuperadas más fácilmente por medio de depuración húmeda acuosa. Los ácidos de nitrógeno y NO₂ residual son retirados después por medio de depuración húmeda con agua o un medio alcalino acuoso, o por medio del paso de la corriente de gas de combustión a través de un sorbente alcalino en partículas en un filtro de bolsa. El método puede incluir opcionalmente una etapa preliminar de depuración por desulfuración del gas de combustión para retirar SO₂, antes de la inyección de H₂O₂.

40 La presente invención proporciona un sistema de retroajuste de la polución del aire para la retirada eficaz corriente abajo de amoniaco residual en corrientes de gases de combustión tratadas por SCR o tratadas por SNCR y, opcionalmente, la retirada adicional de NO_x en las corrientes de gases de combustión tratadas por SCR o tratadas por SNCR.

Compendio de la invención

45 De acuerdo con la presente invención, se retira NO_x de una corriente de gas de combustión según la reivindicación 1. Se definen realizaciones preferidas en las reivindicaciones dependientes. Cualquier explicación que caiga fuera del alcance de las reivindicaciones es para información solamente.

Breve compendio del dibujo

50 La Figura es un diagrama de flujo esquemático que ilustra una realización preferida del procedimiento de tratamiento de NO_x de gases de combustión de esta invención que se describe en el Ejemplo.

Descripción detallada de la invención

La presente invención está dirigida a procedimientos de tratamiento de NO_x mejorados que utilizan amoniaco o un compuesto formador de amoniaco para reducir NO_x en corrientes de gases de combustión de plantas de energía de compañías eléctricas.

55

Las corrientes de gases de combustión tratadas con NH₃ o su equivalente en procedimientos de reducción catalítica selectiva (SCR) o bien reducción no catalítica selectiva (SNCR) contienen normalmente NH₃ no reaccionado, residual, así como NO_x no reaccionado o parcialmente reaccionado en la corriente de gas de combustión tratada por SCR o SNCR.

5 La presente invención proporciona la retirada del NH₃ no reaccionado residual de la corriente de gas de combustión que contiene NH₃ y, además, la reacción posterior de NO_x no reaccionado (p.ej., NO) o NO_x parcialmente reaccionado (p.ej., NO₂) en la corriente de gas de combustión tratada por SCR o SNCR. La invención es particularmente útil en el tratamiento de corrientes de gases de combustión tratadas por SNCR que contienen NH₃,
10 que contienen típicamente amoníaco no reaccionado y concentraciones sustanciales de NO_x no reaccionado o parcialmente reaccionado, como se explica en más detalle más adelante.

En la presente invención, el NH₃ no reaccionado residual en una corriente de gas de combustión que contiene NH₃ es retirado usando peróxido de hidrógeno. El NO_x no reaccionado o parcialmente reaccionado (p.ej., NO y NO₂) en una corriente de gas de combustión tratada por SCR o SNCR puede después, opcionalmente pero preferiblemente, hacerse reaccionar adicionalmente con un reactivo alcalino, para proporcionar una corriente de gas de combustión
15 exenta de NH₃ y reducida en NO_x. El SO_x en la corriente de gas de combustión también puede ser retirado en operaciones de desulfuración, conjuntamente con los procedimientos de tratamiento de la presente invención.

Corriente de gas de combustión

La corriente de gas de combustión que sale de la zona de combustión de una fuente estacionaria contiene diversos componentes que son reducidos o retirados deseablemente del gas de combustión antes de que sea descargado a la atmósfera, entre los cuales están los componentes NO_x tratados según la presente invención. La composición
20 precisa del gas de combustión depende principalmente de la naturaleza del combustible y del diseño y parámetros de operación del horno. Por ejemplo, el combustible puede ser, p.ej., carbón, petróleo, coque o gas natural, etc., y en el caso del carbón, el carbón puede ser de alto azufre o bajo azufre, bituminoso o antracita, etc.

Una corriente de gas de combustión representativa obtenida a partir de la combustión de carbón de alto azufre que contiene 2,5% en peso de azufre, quemado usando 10% de exceso de aire, tiene la composición mostrada en la
25 Tabla 1.

Tabla 1 - Composición de gas de combustión

Componente	Concentración: en base a volumen
NO	350-400 partes por millón (ppm)
NO ₂	10-20 ppm
SO ₂	0,22 %
SO ₃	20 ppm
H ₂ O	9 %
CO ₂	15 %
Hg	1 parte por billón (ppb)
Otros gases	76 %

La concentración de NO en la corriente de gas de combustión es típica de la esperada a partir del quemado de carbón de alto azufre en un horno que no está equipado con quemadores de bajo NO_x. La concentración de NO₂
30 representa típicamente aproximadamente 5% del NO_x total. La concentración de SO₂ en la corriente de gas de combustión es relativamente alta, como se esperaría del quemado de carbón de alto azufre. La concentración de SO₃ es típicamente sólo aproximadamente 1% de la concentración de SO₂.

La composición de gas de combustión anterior pretende simplemente ser ilustrativa de una corriente de gas de combustión típica. La presente invención está adaptada para usarse con un amplio intervalo de diferentes composiciones de gases de combustión y sistemas de control de la polución del aire, dentro de los parámetros
35 descritos en más detalle más adelante.

La presente invención está destinada para el uso con sistemas de control de la polución del aire de gases de combustión que utilizan un tratamiento de NO_x basado en reducción catalítica selectiva de NO_x o reducción no catalítica selectiva de NO_x usando amoníaco o un agente reductor formador de amoníaco, dando como resultado
40 corrientes de gases de combustión que contienen amoníaco residual y contienen también algo de NO_x no

reaccionado o parcialmente reaccionado.

Inyección de amoníaco - SCR - SNCR

5 El método de tratamiento de NO_x de la presente invención implica un tratamiento inicial de NO_x de una corriente de gas de combustión que contiene NO_x en una etapa de tratamiento, es decir, operación unitaria, que es una reacción de reducción catalítica selectiva (SCR) o una reacción de reducción no catalítica selectiva (SNCR), usando amoníaco o un compuesto formador de amonio como agente reductor.

10 El agente reductor preferido para el tratamiento SCR o SNCR de esta invención es amoníaco. El amoníaco es un producto químico bien conocido y ampliamente disponible que es normalmente un gas a temperatura y presión ambientes. El amoníaco puede ser inyectado o introducido de otro modo en la corriente de gas de combustión en forma anhidra o bien en forma acuosa, p.ej., una disolución acuosa de amoníaco.

15 El agente reductor puede ser también urea (NH₂CONH₂), llamada también carbamida, que es un sólido estable a temperatura ambiente. La urea es soluble en agua y, en presencia de agua, se hidrolizará gradualmente para formar carbamato de amonio (H₂N-COONH₄), que se descompone por sí mismo lentamente en amoníaco y dióxido de carbono. La urea se inyecta preferiblemente en la corriente de gas de combustión en la forma de una disolución o suspensión acuosa.

El agente reductor usado en la presente invención también pueden ser otros compuestos formadores de NH₃ o similares al NH₃, tales como ácido cianúrico ((CNOH)₃) conocido también como 1,3,5-triazina-2,4,6-triol, sulfato de amonio ((NH₄)₂SO₄), e hidrazina (N₂H₄).

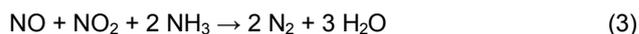
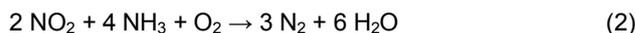
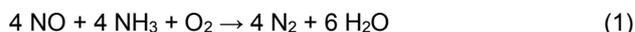
20 La reducción catalítica selectiva (SCR) de NO_x en la presente invención se lleva a cabo de una manera convencional, usando equipos y procedimientos de SCR bien conocidos por los expertos en la técnica. El reactor de SCR está equipado con un lecho catalítico, que está preferiblemente en forma modular (p.ej., panales o platos cerámicos extruidos) pero que también puede estar en la forma de gránulos o similares. Además del reactor catalítico, los otros componentes del sistema SCR incluyen un sistema de almacenamiento e inyección de reactivo, p.ej., tanques, vaporizadores, precalentadores, bombas, mezcladores, inyectores, controles asociados y monitores de emisiones continuos de NO_x.

El amoníaco (o urea u otro compuesto formador de NH₃) se inyecta o introduce de otro modo en la corriente de gas de combustión que contiene NO_x corriente arriba del catalizador en el reactor SCR. La inyección puede llevarse a cabo con equipos convencionales de inyección de gas (p.ej., para amoníaco anhidro) o de líquido (p.ej., para amoníaco acuoso).

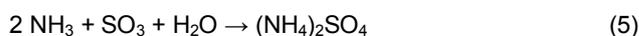
30 La reacción de reducción selectiva implica la reacción de reducción catalizada de NO_x con NH₃ (el agente reductor) para formar N₂, y normalmente algo de compuesto intermedio NO₂, y H₂O. "Selectiva" en SCR se refiere a la preferencia de que el amoníaco reaccione con NO_x y no con otras especies contaminantes en la corriente de gas de combustión. En la práctica real, el tratamiento por SCR de corrientes de gases de combustión que contienen SO_x y NO_x da como resultado típicamente la formación catalizada de algo de SO₃ subproducto a partir de SO₂. Un rendimiento catalítico eficaz en la reacción SCR requiere la presencia de oxígeno, estando presente preferiblemente al menos 2-3% en volumen de O₂.

Se cree que las reacciones en la reducción catalítica selectiva, así como en la reducción no catalítica selectiva, de un gas de combustión que contiene NO_x y SO_x usando amoníaco como agente reductor incluyen las siguientes reacciones estequiométricas:

40 Reacciones primarias:



Reacciones secundarias:



Reacción primaria para uso de urea en lugar de amoníaco:



50 El término relación estequiométrica normalizada (NSR) describe la relación molar N/NO de reactivo inyectado (p.ej.,

NH₃) a concentración de NO_x, particularmente NO, que es el constituyente de NO_x principal, en la corriente de gas de combustión. La NSR es una medida de la cantidad de reactivo añadida en relación a la cantidad requerida teóricamente para reaccionar con el NO_x presente. Debe ser evidente a partir de las reacciones (1) y (7) que el uso de amoníaco como reaccionante requiere teóricamente 1 mol de NH₃ (NSR = 1), pero el uso de urea en lugar de amoníaco requeriría teóricamente sólo ½ mol de urea.

En la operación real de una operación SCR o SNCR, el amoníaco u otro compuesto generador de amoníaco típicamente no reaccionará completamente con las especies NO_x en la corriente de gas de combustión que se trata, incluso a NSR = 1. Por ejemplo, una operación SNCR que emplee cantidades estequiométricas de amoníaco con aproximadamente 10% de exceso de aire puede dar como resultado aproximadamente 10 ppm (en volumen), o más o menos, de amoníaco no reaccionado (llamado también error de amoníaco) en la corriente de gas efluente. Una operación SCR que emplea cantidades estequiométricas de amoníaco con aproximadamente 10% de exceso de aire puede dar como resultado aproximadamente 5 ppm (en volumen), o más o menos, de amoníaco no reaccionado en la corriente de gas efluente.

Para operaciones tanto SCR como SNCR, aumentar la cantidad de reactivo usado más allá de la cantidad estequiométrica requerida proporcionará generalmente un aumento deseable en la cantidad de reducción de NO_x. Sin embargo, tales reducciones de NO_x aumentadas darán como resultado también concentraciones aumentadas de reactivo no reaccionado (es decir, amoníaco o urea) que quedarán en la corriente de gas de combustión tratada, normalmente una consecuencia indeseable.

La presente invención, sin embargo, proporciona un medio eficaz para retirar cualquier amoníaco no reaccionado que pase a través de la operación SCR o la operación NSCR y esté contenido en la corriente de gas de combustión corriente abajo. Por consiguiente, la operación preferida de los procedimientos SCR y SNCR en la presente invención requiere el uso de un exceso estequiométrico de amoníaco (o compuesto formador de amoníaco), en base a la cantidad de NO_x en la corriente de gas de combustión que entra en la operación SCR o SNCR. El amoníaco se introduce preferiblemente en la corriente de gas de combustión en una cantidad suficiente para proporcionar un exceso molar estequiométrico, con una NSR mayor que 1, en base a la cantidad de NO_x presente en la corriente de gas de combustión, y más preferiblemente se introduce en un exceso estequiométrico tal que la NSR es al menos aproximadamente 1,2 hasta aproximadamente 5, y lo más preferiblemente se introduce en un exceso estequiométrico tal que la NSR es al menos aproximadamente 1,5 (50% de exceso). Una NSR máxima de aproximadamente 3 es la más preferida.

En la presente invención, puede utilizarse una amplia variedad de composiciones catalíticas convencionales en el reactor SCR, y tales composiciones catalíticas son bien conocidas por los expertos en la técnica. La selección del catalizador (el metal catalíticamente activo) dependerá típicamente de la temperatura de tratamiento de la corriente de gas de combustión. El sustrato del catalizador se seleccionará normalmente en base al tipo de reactor o configuración de reactor usados.

El factor principal que afecta a la eficacia operacional de SCR es la elección del catalizador y el diseño del lecho catalítico del reactor; otros factores incluyen temperatura, tiempo de residencia en el lecho del catalizador (una fracción de segundo hasta aproximadamente un segundo), velocidad de inyección de reactivo, mezcla reactivo-gas de combustión, y concentración de NO_x del gas de combustión. Las temperaturas de tratamiento para SCR pueden variar ampliamente, p.ej., aproximadamente 177°C (350°F) a aproximadamente 593°C (1.100°F), y dependen de la elección del catalizador y la ubicación corriente arriba/corriente abajo del reactor SCR dentro del sistema de control de la polución del aire de gases de combustión en uso en la instalación en cuestión. Las eficacias de retirada de NO_x del SCR típicas varían de aproximadamente 80% a al menos 90% de reducción de NO_x.

A temperaturas de operación/tratamiento de SCR de aproximadamente 232°C (450°F) a aproximadamente 427°C (800°F), el catalizador SCR se selecciona preferiblemente de catalizadores de metales base, p.ej., típicamente óxidos de titanio y vanadio, que pueden contener también molibdeno, tungsteno y otros elementos.

Un intervalo de temperaturas de tratamiento preferido para la operación SCR es aproximadamente 316°C (600°F) a aproximadamente 357°C (675°F). En muchas plantas de energía de compañías eléctricas, el intervalo de temperaturas de operación de SCR preferido de aproximadamente 316°C (600°F) a aproximadamente 357°C (675°F) se obtiene fácilmente situando el reactor SCR para tratar la corriente de gas de combustión corriente abajo del economizador y corriente arriba del precalentador de aire. Este intervalo de temperaturas preferido proporciona típicamente una conversión maximizada de NO_x con una elección de catalizador optimizada para este intervalo de temperaturas, p.ej., son posibles eficacias de reacción de al menos aproximadamente 90% de conversión de NO_x o superiores.

Un reactor SCR también puede hacerse funcionar a temperaturas más bajas o más altas que los intervalos preferidos apuntados anteriormente, con una selección del catalizador adecuada. A temperaturas de tratamiento SCR más bajas, p.ej., aproximadamente 176°C (350°F) a aproximadamente 288°C (550°F), se prefieren catalizadores de metales preciosos, p.ej., platino y paladio. A temperaturas de tratamiento SCR muy altas, p.ej., aproximadamente 357°C (675°F) a aproximadamente 593°C (1.100°F), se prefieren catalizadores de zeolita.

En la presente invención, también puede emplearse reducción no catalítica selectiva (SNCR) de NO_x en una operación de tratamiento de NO_x inicial. La reducción no catalítica selectiva de NO_x se hace funcionar sin el beneficio de un catalizador que facilite la reacción de reducción en SCR. Por consiguiente, la temperatura de la corriente de gas de combustión a la que se lleva a cabo el procedimiento SNCR debe ser relativamente alta, aproximadamente 816°C (1.500°F) a aproximadamente 1.149°C (2.100°F). El reactor SNCR se sitúa típicamente justo corriente abajo de la unidad de combustión, para utilizar el gas de combustión muy caliente que sale de la unidad de combustión, y corriente arriba del economizador. Es posible expandir el extremo inferior de este intervalo de temperaturas de tratamiento mediante la adición de aditivos químicos adecuados, así como proporcionar tiempos de residencia largos.

Como el procedimiento SCR, una reacción de reducción no catalítica selectiva se lleva a cabo de una manera convencional, usando equipos y procedimientos de SNCR bien conocidos por los expertos en la técnica. Los principales componentes del sistema SNCR son un sistema de almacenamiento e inyección de reactivo, p.ej., tanques, vaporizadores, precalentadores, bombas, mezcladores, inyectores, controles asociados, y monitores de emisiones continuos de NO_x . La inyección puede llevarse a cabo con equipos de inyección de gas (p.ej., para amoníaco anhidro) o de líquido o gas/líquido (p.ej., para amoníaco acuoso) convencionales.

Los factores que afectan a la eficacia operacional de SNCR incluyen temperatura, tiempo de residencia, velocidad y cantidad de inyección de reactivo, mezcla de reactivo-gas de combustión, y concentración de NO_x del gas de combustión. De manera general, si el reactivo se mezcla adecuadamente con el gas de combustión que contiene NO_x a la temperatura apropiada y se da un tiempo de residencia adecuado (una fracción de segundo a unos segundos), entonces se conseguirán eficacias de SNCR satisfactorias. Las eficacias de retirada de NO_x por SNCR típicas varían de aproximadamente 30% a aproximadamente 70% de reducción de NO_x .

La presente invención es particularmente adecuada para el uso con procedimientos de disminución de NO_x por SNCR. Las eficacias de reacción para el tratamiento de NO_x por SNCR pueden ser mejoradas mediante el uso de cantidades aumentadas o mayores de amoníaco en la operación SNCR, sin embargo esta invención proporciona medios para retirar amoníaco no reaccionado (escape de amoníaco) corriente abajo de la operación SNCR, así como NO_x residual, como se describe a continuación.

Tratamiento con peróxido de hidrógeno

La corriente de gas de combustión, después de ser tratada con amoníaco o reactivo formador de amoníaco por medio del procedimiento SCR o SNCR, es sometida después a un tratamiento con peróxido de hidrógeno acuoso en el método de esta invención, para reducir la concentración de amoníaco residual (no reaccionado o no utilizado de otro modo) en la corriente de gas de combustión tratada por SCR o SNCR.

El peróxido de hidrógeno acuoso se inyecta en la corriente de gas de combustión tratada por SCR o SNCR, en una cantidad suficiente para reaccionar con al menos una porción del amoníaco residual presente en la corriente de gas de combustión que contiene NH_3 . La cantidad de peróxido de hidrógeno usada con respecto al amoníaco presente en la corriente de gas de combustión está preferiblemente en el intervalo de aproximadamente $\frac{1}{4}$ mol de H_2O_2 por mol de NH_3 hasta aproximadamente 15 moles de H_2O_2 por mol de NH_3 .

Más preferiblemente, la relación molar de peróxido de hidrógeno al amoníaco presente en la corriente de gas de combustión está en el intervalo de aproximadamente $\frac{1}{2}$ mol de H_2O_2 por mol de NH_3 hasta aproximadamente 10 moles de H_2O_2 por mol de NH_3 . Lo más preferiblemente, el peróxido de hidrógeno se usa en una cantidad que proporciona un exceso molar con respecto a la cantidad molar de amoníaco presente en la corriente de gas de combustión. El peróxido de hidrógeno se usa también lo más preferiblemente en una cantidad que proporciona hasta aproximadamente 5 moles de H_2O_2 por mol de NH_3 presente en la corriente de gas de combustión.

Dado que el peróxido de hidrógeno en esta invención está dirigido a la retirada de amoníaco residual (y no se añade corriente arriba durante el procedimiento SCR o SNCR donde se introduce amoníaco), la cantidad de peróxido de hidrógeno requerida es minimizada, en contraste con su uso en la técnica anterior para catalizar la reacción de reducción de NO_x con amoníaco corriente arriba, como en Azuhata et al., patente de EE.UU. N° 4.213.944.

La cantidad de peróxido de hidrógeno puesta en contacto con la corriente de gas de combustión que contiene NH_3 es deseablemente suficiente para reducir la concentración de amoníaco en la corriente de gas de combustión tratada con H_2O_2 hasta menos que aproximadamente 10 ppm (en volumen) de NH_3 . En las cantidades en exceso preferidas, el peróxido de hidrógeno puesta en contacto con la corriente de gas de combustión que contiene NH_3 puede reducir la concentración de amoníaco en la corriente de gas de combustión tratada con H_2O_2 hasta menos que aproximadamente 5 ppm de NH_3 y, dentro de los intervalos de temperatura preferidos, hasta menos que aproximadamente 3 ppm de NH_3 .

El peróxido de hidrógeno acuoso puede ser inyectado en la corriente de gas de combustión que contiene NH_3 usando equipos de inyección de gas-líquido o líquido convencionales. El peróxido de hidrógeno acuoso se inyecta preferiblemente, es decir, se introduce, en la corriente de gas de combustión como una pulverización fina atomizada mediante una o más boquillas. Las boquillas deben diseñarse para proporcionar una dispersión uniforme y una buena mezcla del peróxido de hidrógeno en la corriente de gas de combustión que contiene NH_3 . En el caso de

corrientes de gases de combustión extremadamente calientes, el diseño del sistema de inyección debe incluir provisiones para asegurar que el peróxido de hidrógeno acuoso no llegue a sobrecalentarse (y sea vulnerable a la descomposición) antes de su introducción en la corriente de gas de combustión caliente.

5 El peróxido de hidrógeno acuoso usado en la presente invención puede tener un amplio intervalo de concentraciones en disolución acuosa, prefiriéndose las disoluciones acuosas que contienen aproximadamente 10% en peso a aproximadamente 50% en peso de H_2O_2 , y prefiriéndose más las que contienen aproximadamente 20% en peso a aproximadamente 40% en peso de H_2O_2 . Están disponibles fácilmente en fuentes comerciales disoluciones acuosas de peróxido de hidrógeno dentro de estos intervalos de concentraciones, como disoluciones de H_2O_2 estabilizadas.

10 Las concentraciones de H_2O_2 acuoso por encima de 50% en peso de H_2O_2 son factibles, pero requieren medidas de manejo y seguridad estrictas, y por esta razón son evitadas. Asimismo son factibles las concentraciones de H_2O_2 acuoso por debajo de 10% en peso de H_2O_2 , pero son relativamente diluidas, requiriendo volúmenes relativamente más grandes para proporcionar la misma cantidad de H_2O_2 que la proporcionada en volúmenes mucho más pequeños de disoluciones acuosas más concentradas.

15 La actividad del peróxido de hidrógeno en su reacción con el amoníaco residual puede ser opcionalmente potenciada o aumentada, en la presente invención, mediante el uso de uno o más activadores conjuntamente con el peróxido de hidrógeno acuoso. El activador puede ser introducido en la disolución acuosa de peróxido de hidrógeno poco antes de que este último sea inyectado en la corriente de gas de combustión que contiene NH_3 , o puede ser introducido al mismo tiempo que la disolución acuosa de peróxido de hidrógeno durante el procedimiento de
20 inyección, a condición de que haya una buena mezcla entre los dos.

Los activadores para el peróxido de hidrógeno incluyen iones metálicos (p.ej., hierro, cobre, manganeso, cromo, níquel), metales (p.ej., platino, plata) y compuestos metálicos (p.ej., óxidos, hidróxidos o sulfuros, p.ej., de manganeso, hierro, cobre, paladio). Un activador preferido es el hierro, y, como es evidente por los metales
25 ejemplificados, también se prefieren metales de transición, incluyendo los metales pesados. Pueden usarse combinaciones de activadores metálicos, siendo el hierro y el cobre una combinación sinérgica preferida.

Otros materiales que pueden usarse como activadores del peróxido de hidrógeno en la presente invención incluyen agentes oxidantes tales como ozono, hipoclorito (p.ej., hipoclorito de sodio o de calcio), clorito (p.ej., clorito de sodio), clorato (p.ej., clorato de sodio, potasio o magnesio), y similares.

30 El activador del peróxido de hidrógeno puede ser introducido en la disolución acuosa de peróxido de hidrógeno en forma disuelta o en forma suspendida. Son suficientes normalmente pequeñas cantidades de activador, en el intervalo de partes por millón, para potenciar la actividad del peróxido de hidrógeno. La actividad del peróxido de hidrógeno potenciada por el activador se extiende no sólo a la retirada del amoníaco residual sino también a la reacción del peróxido de hidrógeno con otros componentes en el gas de combustión, p.ej., NO_x .

35 El tiempo de residencia requerido para la reacción del peróxido de hidrógeno y el amoníaco residual es típicamente muy corto, desde una fracción de segundo, p.ej., 0,01 segundos, hasta menos que unos segundos, p.ej., hasta aproximadamente 5 segundos. Los tiempos de residencia preferidos son generalmente menos que aproximadamente 2 segundos. El tiempo de residencia óptimo dependerá normalmente de la temperatura de la corriente de gas de combustión, proporcionando las temperaturas del gas más altas una reacción más rápida.

40 El intervalo de temperaturas para el tratamiento con peróxido de hidrógeno en la corriente de gas de combustión depende normalmente del punto o ubicación en la que se inyecta el peróxido de hidrógeno en la corriente de gas de combustión que contiene NH_3 residual, corriente abajo del tratamiento SCR o SNCR. Como se apuntó en la discusión anterior de los tratamientos SCR y SNCR, la temperatura del gas de combustión para estos procedimientos de tratamiento de NO_x puede variar sobre amplios intervalos.

45 En general, no se requieren ajustes especiales de la temperatura del gas (es decir, etapas de calentamiento o enfriamiento) para la corriente de gas de combustión como prerrequisito de la etapa de tratamiento con peróxido de hidrógeno. La inyección de peróxido de hidrógeno, en la presente invención, puede llevarse a cabo con la temperatura de la corriente de gas de combustión a cualquier temperatura en la que resulte estar la corriente de gas de combustión corriente abajo de la operación de tratamiento SCR o SNCR. Las temperaturas de la corriente de gas de combustión más bajas son posibles situando el punto de inyección del peróxido de hidrógeno corriente abajo del economizador en la conducción de la corriente de gas de combustión de una planta de energía de una compañía
50 eléctrica.

55 El tratamiento con peróxido de hidrógeno está dirigido principalmente a la retirada de NH_3 residual en la corriente de gas de combustión corriente abajo del procedimiento SCR o SNCR, y, como se apuntó anteriormente, puede emplearse un exceso de peróxido de hidrógeno (con respecto al NH_3 en la corriente de gas de combustión) para este fin en la presente invención. Cualquier exceso de peróxido de hidrógeno no reaccionado que permanezca después de su reacción con el amoníaco residual está también disponible para reaccionar con otros contaminantes en la corriente de gas de combustión, convirtiéndolos en especies menos inaceptables o retiradas más fácilmente.

Tales otros contaminantes que son vulnerables a la reacción con H_2O_2 incluyen NO no reaccionado en la corriente de gas de combustión tratada por SCR o tratada por SNCR; mercurio (Hg), presente típicamente en cantidades pequeñas pero significativas, aproximadamente 2 ppb o menos; CO, presente típicamente en menos que 500 ppm (en volumen); e hidrocarburos ligeros no reaccionados. Se cree que la reacción de peróxido de hidrógeno con NO da como resultado la formación de NO_2 y/o especies relacionadas, que pueden ser retiradas por medio del tratamiento opcional con reactivo alcalino descrito a continuación. Por consiguiente, cualquier exceso de peróxido de hidrógeno que permanezca después de la reacción con el amoníaco residual puede servir para potenciar la reducción global de la polución en la corriente de gas de combustión.

Tratamiento con reactivo alcalino

En otra realización de la presente invención, la corriente de gas de combustión reducida en amoníaco se trata también con un reactivo alcalino, para efectuar una retirada adicional de NO_x residual presente en la corriente de gas de combustión tratada por SCR o por SNCR. Las especies NO_x residuales presentes en la corriente de gas de combustión tratada con H_2O_2 y reducida en NH_3 son típicamente NO_2 y NO. El componente NO del NO_x residual está presente típicamente en concentraciones bajas, dado que el exceso de amoníaco en la operación SCR o SNCR de esta invención facilita la conversión de NO en N_2 y, además, se cree que cualquier exceso de peróxido de hidrógeno en la etapa de retirada de NH_3 facilita la conversión de NO en NO_2 . Debe apuntarse que el NO_2 y NO residuales en la corriente de gas de combustión tratada con H_2O_2 y reducida en NH_3 difieren en su facilidad de retirada; el NO_2 es soluble en agua y por lo tanto reacciona más fácilmente, mientras que el NO es relativamente insoluble en agua.

El reactivo alcalino se utiliza en un tratamiento húmedo o bien seco de la corriente de gas de combustión reducida en NH_3 que contiene NO_x residual. Pueden usarse varias estrategias para poner en contacto el reactivo alcalino con la corriente de gas de combustión que contiene NO_x reducida en NH_3 .

El reactivo alcalino puede ponerse en contacto con la corriente de gas de combustión (i) como un sorbente seco, p.ej., por inyección de sorbente en partículas seco en la corriente de gas de combustión; (ii) como una suspensión de sorbente en partículas en mezcla con agua, p.ej., por inyección de la suspensión acuosa de sorbente en partículas en la corriente de gas de combustión; (iii) como una disolución de reactivo soluble en agua o parcialmente soluble en agua en un medio acuoso, p.ej., por inyección de la disolución acuosa de reactivo en la corriente de gas de combustión por medio de una técnica de secado por pulverización; o (iv) como una disolución acuosa o suspensión acuosa de reactivo soluble en agua o parcialmente soluble en agua usando un depurador o absorbente húmedo convencional con el reactivo en un medio acuoso como medio líquido depurador/absorbente.

La corriente de gas de combustión reducida en amoníaco, que típicamente contiene aún NO_x residual, se trata con el reactivo alcalino en la presente invención, para efectuar una retirada adicional del NO_x presente en la corriente de gas de combustión. El tratamiento con reactivo alcalino de la corriente de gas de combustión reducida en NH_3 se lleva a cabo normalmente corriente abajo de la etapa de tratamiento con peróxido de hidrógeno. El tratamiento con reactivo alcalino puede llevarse a cabo como un procedimiento de una etapa o un procedimiento multietapas (p.ej., dos etapas o fases).

El material del reactivo alcalino se selecciona en base a su capacidad, cuando se introduce en, o se inyecta en, o se pone en contacto de otro modo con la corriente de gas de combustión que contiene NO_x , para reaccionar o combinarse de otro modo con el NO_x presente en la corriente de gas de combustión para efectuar la retirada de los componentes NO_x como contaminantes de la corriente de gas de combustión.

El reactivo alcalino puede seleccionarse de cualquiera de varios compuestos alcalinos conocidos, pero es preferiblemente un reactivo de tipo sosa que contiene $NaHCO_3$ y/o Na_2CO_3 . El reactivo alcalino también puede ser cal (CaO), cal apagada ($Ca(OH)_2$) o caliza ($CaCO_3$), opcionalmente en combinación con un reactivo de tipo sosa.

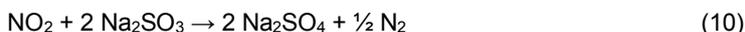
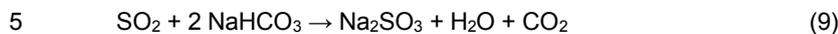
Los reactivos alcalinos preferidos para uso en la presente invención son reactivos de tipo sosa, tanto los que contienen $NaHCO_3$ como los que contienen Na_2CO_3 , así como combinaciones de estos. Tales reactivos alcalinos de tipo sosa incluyen materiales que contienen $NaHCO_3$ tales como trona (un mineral natural que contiene $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$), sesquicarbonato de sodio (trona refinada o recristalizada, $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$), nahcolita (un mineral natural que contiene $NaHCO_3$), bicarbonato de sodio ($NaHCO_3$), y weigscheiderita (un mineral natural que contiene $Na_2CO_3 \cdot 3NaHCO_3$). La sosa comercial (Na_2CO_3) es otro reactivo alcalino adecuado para el uso en la presente invención. También pueden usarse como reactivo alcalino mezclas de dos o más de estos reactivos de sosa. La trona y la sosa comercial son reactivos alcalinos preferidos.

Se cree que la interacción entre el NO_x en la corriente de gas de combustión y el reactivo alcalino que es un reactivo de sosa que contiene $NaHCO_3$ incluye la reacción entre NO_2 y $NaHCO_3$ que da una sal de nitrato con dióxido de carbono y agua como subproductos. Esta reacción parece ser facilitada o catalizada de otro modo por la presencia de humedad y/o SO_2 en la corriente de gas de combustión. Además, se cree que el NO residual en la corriente de gas de combustión puede reaccionar también con un reactivo de sosa que contiene $NaHCO_3$ en una reacción análoga cuando la corriente de gas de combustión se pone en contacto con un reactivo de sosa que contiene $NaHCO_3$.

Puede producirse la siguiente reacción adicional, que implica tanto el NO₂ como el SO₂ presentes en la corriente de gas de combustión tratada con un reactivo alcalino que es un reactivo de sosa que contiene NaHCO₃:



La reacción (10) es una reacción global que parece implicar las dos reacciones siguientes:



10 La cantidad de reactivo alcalino introducida en contacto con la corriente de gas de combustión que contiene NO_x para la retirada de NO_x residual es normalmente relativamente modesta, dado que el procedimiento de reducción de NO_x por SCR o SNCR corriente arriba efectúa típicamente una disminución significativa en la concentración de NO_x en la corriente de gas de combustión. Debe reconocerse que la concentración de NO_x en la corriente de gas de combustión variará, dependiendo de si el procedimiento de reducción de NO_x corriente arriba utilizó SCR, dando como resultado típicamente 80-90% de conversión del NO_x en N₂, o SNCR, dando como resultado típicamente sólo aproximadamente 50% de conversión del NO_x en N₂.

15 Se emplea suficiente reactivo alcalino, como sorbente seco o bien como reactivo en un medio acuoso, para reducir la concentración de NO₂ en la corriente de gas de combustión tratada con reactivo alcalino hasta menos que aproximadamente 80% de su concentración en la corriente de gas de combustión tratada por SCR o SNCR y reducida en NH₃, antes del tratamiento con el reactivo alcalino. Preferiblemente, el tratamiento con reactivo alcalino es suficiente para reducir el NO₂ presente en la corriente de gas de combustión tratada hasta menos que aproximadamente 50%, y más preferiblemente menos que aproximadamente 30%, de su concentración en la corriente de gas de combustión tratada por SCR o SCNR y reducida en NH₃.

20 El reactivo alcalino empleado en la presente invención es normalmente suficiente, cuando se pone en contacto con la corriente de gas de combustión tratada con H₂O₂, reducida en amoníaco, para reducir la concentración de NO₂ residual hasta menos que aproximadamente 50 ppm (en volumen) de NO₂. El reactivo alcalino se emplea preferiblemente en cantidades y en condiciones suficientes para reducir la concentración de NO₂ residual hasta menos que aproximadamente 30 ppm de NO₂, y más preferiblemente hasta menos que 20 ppm de NO₂ y lo más preferiblemente hasta menos que 10 ppm de NO₂, en la corriente de gas de combustión tratada descargada a la atmósfera.

25 La cantidad de reactivo alcalino introducida en y puesta en contacto con la corriente de gas de combustión debe proporcionar al menos un mol de sodio (para reactivos que contengan NaHCO₃ o Na₂CO₃) o al menos ½ mol de calcio (para CaO u otro reactivo que contenga calcio), como puede ser el caso, en base a la cantidad de NO₂ presente en la corriente de gas de combustión tratada con H₂O₂ y reducida en NH₃. Preferiblemente, la cantidad de reactivo alcalino introducida proporciona al menos dos moles de sodio en base a la cantidad de NO₂ presente en la corriente de gas de combustión que se trata con un reactivo alcalino de tipo sosa.

30 Si el reactivo alcalino se utiliza en la forma de un sorbente en partículas seco, el sorbente se introduce preferiblemente en la corriente de gas de combustión en mezcla con agua, p.ej., como una suspensión, o en una corriente de gas de combustión humidificada que ha tenido humedad introducida por separado. Se cree que la adición o presencia de humedad en la corriente de gas de combustión que contiene NO_x potencia la reacción del NO_x en el gas de combustión con el sorbente introducido, facilitando la retirada del NO_x del gas de combustión.

35 Cuando el reactivo alcalino se emplea en forma seca, p.ej., como un sorbente seco para inyección como sólido en partículas en la corriente de gas de combustión, el reactivo es preferiblemente un compuesto que contiene NaHCO₃, seleccionado de uno o más de los materiales que contienen NaHCO₃ nombrados anteriormente, y se emplea en forma finamente dividida.

40 El sorbente alcalino en partículas debe tener un tamaño de partícula relativamente pequeño, a fin de maximizar la relación superficie a volumen, es decir, potenciando de este modo la eficacia de la interacción gas-sólido entre el NO₂ y el sorbente alcalino. El tamaño medio de partícula del sorbente de sosa debe ser menos que aproximadamente 100 µm, preferiblemente menos que aproximadamente 70 µm, y más preferiblemente menos que aproximadamente 40 µm.

45 Puede emplearse un equipo de trituración o molienda convencional para conseguir estos objetivos de tamaño de partícula del sorbente, si los sorbentes alcalinos en partículas disponibles en el mercado que cumplan estos requisitos de tamaño de partícula ya no están disponibles. Los intervalos de tamaño de partícula apuntados anteriormente para sorbentes alcalinos inyectados en seco también son aplicables a reactivos alcalinos en partículas que se introducen en la corriente de gas de combustión como una suspensión acuosa.

50 El sorbente alcalino se inyecta como un sólido en partículas seco en la corriente de gas de combustión que contiene NO₂ usando equipos de inyección de sólidos convencionales, p.ej., un transportador de tornillo, una válvula de bloqueo rotatoria con sopladoreo u otro dispositivo de inyección neumático, a condición de que se desea una

dispersión uniforme del sorbente seco por toda la corriente de gas de combustión, para asegurar una interacción eficaz entre el sorbente y el NO₂ en la corriente de gas de combustión.

Asimismo, la introducción de un reactivo alcalino como una suspensión acuosa o bien como una disolución acuosa que contiene el reactivo alcalino puede llevarse a cabo usando equipos convencionales, tales como inyectoros o boquillas de pulverización de sólidos/líquidos o aparatos para pulverización de disoluciones, p.ej., usados en procedimientos de inyección en conductos o en operaciones de secado por pulverización, que proporciona una dispersión uniforme y buena de gotitas de la suspensión o disolución por toda la corriente de gas de combustión. El medio líquido acuoso asociado con el reactivo se evapora rápidamente en la corriente de gas de combustión caliente, dando como resultado la formación de sólidos en partículas que permanecen arrastrados en la corriente de gas de combustión.

Los sólidos arrastrados en la corriente de gas de combustión, ya sean partículas de sorbente inyectadas o particulados secados (de una suspensión o disolución), pueden ser capturados corriente abajo usando los equipos de recuperación de sólidos usados normalmente en un sistema de control de la polución de gases de combustión. Tales dispositivos de recogida de sólidos incluyen precipitadores electrostáticos convencionales o filtros de bolsa, usados típicamente para retirar la ceniza volante y otros sólidos de una corriente de gas de combustión.

Como se mencionó anteriormente, el reactivo alcalino puede ser puesto en contacto con la corriente de gas de combustión como una disolución o suspensión de reactivo soluble en agua o parcialmente soluble en agua en un medio acuoso, p.ej., usando un depurador o absorbente húmedo convencional con el reactivo soluble en agua como medio líquido depurador/absorbente.

En esta realización de la invención, la corriente de gas de combustión que contiene NO_x, que contiene concentraciones muy bajas de NH₃ pero que contiene aún NO_x residual, se hace pasar a través del depurador o absorbente húmedo y se pone en contacto con el líquido depurador/absorbente que contiene el reactivo soluble en agua (o parcialmente soluble en agua). El procedimiento de contacto se lleva a cabo normalmente en un modo de flujo a contracorriente. Los reactivos preferidos para la depuración o absorción húmeda son sosa comercial, cal, cal hidratada y caliza en un medio acuoso.

La corriente de gas de combustión resultante sale del depurador/absorbente reducida significativamente en su contenido de NO_x. Normalmente el líquido depurador/absorbente gastado se procesa para recuperar los contaminantes absorbidos de la corriente de gas, y después se recicla con reactivo alcalino de reconstitución para su reutilización.

En general, y como con el tratamiento con peróxido de hidrógeno, no se requieren ajustes especiales de temperatura del gas (es decir, etapas de calentamiento o enfriamiento) para la corriente de gas como prerequisite de la etapa de tratamiento con reactivo alcalino, ya se lleve a cabo con sorbente seco o con el reactivo en un medio líquido. El tratamiento de NO_x con reactivo alcalino de la presente invención puede llevarse a cabo con la temperatura de la corriente de gas de combustión a cualquier temperatura en la que resulte estar la corriente de gas de combustión corriente abajo del procedimiento de tratamiento SCR o SNCR. Los intervalos de temperatura del gas de combustión serán por tanto similares a los indicados anteriormente para la etapa de inyección de peróxido de hidrógeno, que se lleva a cabo corriente arriba de la etapa de tratamiento de NO_x con reactivo alcalino.

Por consiguiente, el tratamiento de NO_x con reactivo alcalino puede llevarse a cabo con temperaturas de la corriente de gas de combustión que varían de aproximadamente 121°C (250°F) a aproximadamente 593°C (1.100°F) para corrientes de gases de combustión tratadas por SCR. Se prefieren temperaturas de la corriente de gas de combustión dentro del intervalo de aproximadamente 121°C (250°F) a aproximadamente 427°C (800°F) para corrientes de gases de combustión tratadas por SCR.

En el caso de corrientes de gases tratadas por SNCR, que son sometidas típicamente al tratamiento SNCR a temperaturas de la corriente de gas de combustión altas, el tratamiento de NO_x con reactivo alcalino puede llevarse a cabo con temperaturas de corriente de gas de combustión tratada por SNCR que varían de aproximadamente 121°C (250°F) a aproximadamente 427°C (800°F). Las temperaturas más bajas son posibles situando el punto de tratamiento de NO_x con reactivo alcalino corriente abajo del economizador en la conducción de la corriente de gas de combustión en una planta de energía de una compañía eléctrica.

Desulfuración

La presente invención para la reducción potenciada de NO_x en corrientes de gases de combustión que contienen NO_x y SO_x también puede emplearse conjuntamente con operaciones de desulfuración, para la reducción o retirada sustancial de SO_x, p.ej., SO₂ y/o SO₃.

Tales operaciones unitarias de desulfuración opcionales pueden llevarse a cabo corriente arriba o bien corriente abajo de los procedimientos de tratamiento de NH₃ y NO_x de la presente invención, o incluso corriente abajo del punto de inyección de H₂O₂, pero corriente arriba del tratamiento con reactivo alcalino de NO_x de esta invención. Preferiblemente, la desulfuración se lleva a cabo sobre la corriente de gas de combustión reducida en NH₃ y NO_x, corriente abajo de los procedimientos de tratamiento de la presente invención. Esto es así particularmente en el caso

de que se empleen operaciones de desulfuración húmeda, dado que las temperaturas de la corriente de gas de combustión saliente son reducidas significativamente tras el paso a través de depuradores o absorbentes húmedos.

5 El SO_x en las corrientes de gases de combustión es principalmente dióxido de azufre (SO_2) y trióxido de azufre (SO_3). Estos componentes SO_x se forman normalmente durante la combustión de combustibles que contienen azufre (amargos), tales como carbón, coque o petróleo, y las corrientes de gases de combustión que resultan de quemar tales combustibles que contienen azufre, ya sean de bajo azufre o de alto azufre, contienen por consiguiente contaminantes SO_x .

10 El dióxido de azufre es el componente SO_x predominante en las corrientes de gases de combustión, produciéndose el trióxido de azufre, SO_3 , en cantidades mucho más pequeñas que el SO_2 . Las concentraciones de SO_2 en las corrientes de gases de combustión de hervidores que queman carbón son típicamente sustanciales, p.ej., aproximadamente 0,01% en volumen a aproximadamente 0,5% en volumen de SO_2 , siendo típicas aproximadamente 0,05% en volumen a aproximadamente 0,3% en volumen de SO_2 .

15 Las concentraciones típicas de SO_3 en las corrientes de gases de combustión de hervidores que queman carbón son aproximadamente 10 ppm a aproximadamente 30 ppm (en volumen) de SO_3 . Como se mencionó anteriormente, las operaciones de control de la polución para retirar componentes NO_x de la corriente de gas de combustión, p.ej., por medio de reducción catalítica selectiva (SCR), dan como resultado a menudo una concentración aumentada no deseada de SO_3 , formado por la oxidación catalítica de SO_2 en la corriente de gas de combustión durante el tratamiento SCR, hasta niveles que pueden doblar los presentes normalmente, p.ej., hasta aproximadamente 20 a aproximadamente 60 ppm o más de SO_3 . Asimismo, la presencia de metales catalíticos, p.ej. vanadio o níquel, en algunos combustibles puede dar como resultado también la generación de trióxido de azufre adicional.

20 Estos contaminantes SO_x son retirados deseablemente, o sus concentraciones son reducidas, en la corriente de gas de combustión por medio de procedimientos de desulfuración, antes de que la corriente de gas de combustión sea liberada a la atmósfera. Tales operaciones de desulfuración se incorporan fácilmente en un sistema de control de la polución del aire integrado que utiliza la presente invención para una retirada de NO_x potenciada, en el tratamiento de una corriente de gas de combustión que contiene NO_x y SO_x .

Los procedimientos de desulfuración para retirar SO_2 y/o SO_3 son bien conocidos en el campo del control de la polución del aire. Se usan ampliamente contactadores o absorbentes de gas-líquido para retirar SO_2 de corrientes de gases de combustión de desecho, usando un medio acuoso que contiene reactivo alcalino, p.ej., en sistemas depuradores húmedos que utilizan cal, caliza o sosa comercial (bisulfito de sodio).

30 Las técnicas convencionales para el tratamiento específico de corrientes de gases de combustión para reducir las concentraciones de SO_3 emplean reactivos alcalinos en procedimientos de depuración húmeda, inyección de suspensiones o inyección de sorbentes secos. Algunos procedimientos de desulfuración de la técnica anterior son eficaces para retirar tanto SO_2 como SO_3 .

35 La presente invención puede ser adaptada para el uso con muchos sistemas de desulfuración convencionales, ya se empleen para retirar componentes SO_x generalmente o SO_2 o SO_3 específicamente. Cuando se usan conjuntamente con la presente invención, tales sistemas de desulfuración se sitúan preferiblemente corriente abajo, para la desulfuración de la corriente de gas de combustión reducida en NH_3 y NO_x que resulta del tratamiento según la presente invención. Se prefieren sistemas de desulfuración húmeda para el uso conjunto con la presente invención, particularmente sistemas de desulfuración por depuración húmeda que empleen cal, caliza o sosa comercial.

40 Puede ser deseable una desulfuración corriente arriba en situaciones donde las corrientes de gases de combustión contienen concentraciones altas de SO_3 . Puede usarse una inyección de un sorbente de tipo sosa seco o un sorbente de tipo sosa en suspensión para retirar una porción significativa de SO_3 corriente arriba del tratamiento con amoníaco de una corriente de gas de combustión que contiene NO_x y SO_x . Una ventaja de tal tratamiento de SO_x corriente arriba es que puede usarse un exceso de amoníaco, p.ej., en una operación SCR, sin aumentar la probabilidad de que el exceso de amoníaco reaccione con SO_3 para formar bisulfato de amonio u otras sales de azufre que puedan conducir a depósitos indeseables en el conducto del gas de combustión o los equipos de operaciones unitarias.

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

Ejemplo

50 El Ejemplo ilustra la aplicación de una realización preferida de la presente invención al tratamiento de NO_x y SO_x de una corriente de gas de combustión de un hervidor de combustión que utiliza carbón de alto azufre. El procedimiento se hace funcionar de manera continua, y se suponen condiciones de estado estable normales para los fines del Ejemplo. La Figura ilustra un diagrama de flujo esquemático de esta realización preferida; se incluyen números y letras de referencia en la Figura en la descripción del procedimiento que sigue. Las referencias a concentraciones de componentes gaseosos en porcentaje (%), partes por millón (ppm) o partes por billón (ppb) se refieren a tales concentraciones en base a volumen.

- 5 El carbón usado en la unidad de combustión de este Ejemplo es carbón de alto azufre que contiene 2% en peso de azufre. El horno de combustión se hace funcionar con aire precalentado, y se supone que hay 1% de conversión del azufre en el carbón a SO_3 en el gas de combustión de la unidad de combustión. La corriente 1 de gas de combustión de salida contiene aproximadamente 900 partes por millón (ppm) de SO_2 , aproximadamente 9 ppm de SO_3 y aproximadamente 420 ppm de NO_x , es decir, 400 ppm de NO y aproximadamente 20 ppm de NO_2 .
- Haciendo referencia ahora a la Figura, la corriente 1 de gas de combustión se hace pasar a través de un economizador A, una unidad de intercambio de calor gas-líquido que reduce la temperatura de la corriente 1 de gas de combustión caliente de aproximadamente 482°C (900°F) a aproximadamente 371°C (700°F).
- 10 El medio de enfriamiento es agua (no mostrado en la Figura) que es calentada en el economizador A antes de ser dirigida al hervidor asociado con el horno de combustión.
- La corriente 2 de gas de combustión enfriada del economizador A tiene esencialmente la misma composición que la corriente 1 de gas de combustión, y se trata después en un reactor A de reducción catalítica selectiva para reducir su contenido de NO_x . Este operación unitaria de reducción catalítica selectiva (SCR) hace reaccionar un exceso estequiométrico de amoníaco 3 con el NO_x contenido en la corriente 2 de gas de combustión según pasa la corriente de gas de combustión a través del lecho catalítico en el reactor B de SCR. El amoníaco 3 se emplea en una cantidad que proporciona dos veces la cantidad estequiométrica requerida para reaccionar con el NO_x que está contenido en la corriente 2 de gas de combustión.
- 15 La reacción de reducción catalítica de NO_x en el reactor B de SCR reduce el contenido de NO de la corriente de gas de combustión, produciendo N_2 y agua. La reacción catalítica aumenta también el contenido de SO_3 del gas de combustión tratado por SCR por la conversión de una pequeña cantidad de SO_2 en SO_3 .
- 20 La corriente 4 de gas de combustión que sale de la operación B unitaria de SCR contiene aproximadamente 890 ppm de SO_2 y aproximadamente 18 ppm de SO_3 y niveles reducidos de NO_x , aproximadamente 50 ppm de NO_x . La corriente 4 de gas de combustión contiene también amoníaco residual no reaccionado, en una cantidad de aproximadamente 10 ppm de NH_3 , dado que el amoníaco se usó en exceso y por lo tanto no reaccionó completamente durante la reacción de reducción catalítica selectiva con NO_x en el reactor B de SCR.
- 25 La corriente 4 de gas de combustión que contiene NH_3 residual es sometida a un tratamiento con peróxido 5 de hidrógeno, que se inyecta en la corriente 4 de gas de combustión en la operación unitaria de inyección de H_2O_2 mostrada como bloque C en la Figura. El peróxido 5 de hidrógeno, una disolución acuosa que contiene 35% en peso de H_2O_2 , se inyecta en la corriente 4 de gas de combustión por medio de boquillas de pulverización en el conducto del gas de combustión, y es introducido en una cantidad que proporciona dos moles de H_2O_2 por mol de NH_3 residual en la corriente 4 de gas de combustión. El tratamiento de inyección de H_2O_2 mostrado en el bloque C es suficiente para reducir el contenido de amoníaco en la corriente 6 de gas saliente hasta aproximadamente 3 ppm de NH_3 , en comparación con 10 ppm de NH_3 en la corriente 4 de gas de combustión de pretratamiento.
- 30 La corriente 6 de gas de combustión contiene aproximadamente 45 ppm de NO_x , aproximadamente 3 ppm de NH_3 , aproximadamente 890 ppm de SO_2 y aproximadamente 18 ppm de SO_3 , y es sometida después a un tratamiento con un reactivo alcalino. El reactivo 7 alcalino es trona en partículas, que es transportada neumáticamente e inyectada como un polvo seco en la corriente 6 de gas de combustión. La trona en partículas, un mineral natural que contiene $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, se emplea como un polvo finamente molido que tiene un tamaño medio de partícula menor que aproximadamente 40 μm .
- 35 La trona 7 se introduce al contacto con el gas de combustión en una operación D de inyección en seco en la Figura, para la reducción adicional del contenido de NO_x en la corriente 6 de gas de combustión. La corriente 8 de gas de combustión tratada, corriente abajo de la operación D de inyección de trona, contiene un nivel reducido de NO_x , menos que 40 ppm de NO_x .
- 40 La corriente 8 de gas de combustión corriente abajo de la operación D de inyección de trona se hace pasar después a través de un precalentador E de aire, una unidad de intercambio de calor gas-gas que reduce la temperatura de la corriente 8 de gas de combustión de aproximadamente 371°C (700°F) a aproximadamente 166°C (330°F) en la corriente 9 de gas de salida. El medio de enfriamiento en el precalentador E de aire es aire (no mostrado en la Figura) que es calentado en el precalentador E de aire antes de ser dirigido al horno de combustión para quemar el carbón.
- 45 La corriente 9 de gas de combustión que sale del precalentador E de aire es dirigida a uno o más precipitadores electrostáticos (ESP), mostrados como bloque F etiquetado como ESP en la Figura, para retirar los sólidos arrastrados, es decir, particulados, de la corriente 9 de gas de combustión. Los sólidos arrastrados en la corriente 9 de gas de combustión incluyen ceniza volante, de la combustión del carbón, y trona gastada después de su reacción con NO_x en la corriente de gas de combustión. El gas de combustión tratado con ESP exento de sólidos sale de la operación F de precipitadores electrostáticos como corriente 10 de gas de combustión. Los sólidos de ESP, retirados como corriente 11, se desechan en un vertedero.
- 50 La corriente 10 de gas de combustión tratada con ESP, que tiene una concentración de NH_3 baja, reducida, tiene

también su contenido de NO_x reducido significativamente, en comparación con la corriente 2 de gas de combustión corriente arriba del reactor B de SCR: la corriente 10 de gas de combustión, corriente abajo de la operación F de ESP, contiene aproximadamente 3 ppm de NH_3 y menos que 40 ppm de NO_x .

- 5 La corriente 10 de gas de combustión que contiene SO_x es sometida preferiblemente a un procedimiento de desulfuración (no mostrado en la Figura) para reducir su contenido de SO_2 y SO_3 antes de que la corriente de gas de combustión sea expulsada a la atmósfera. Las operaciones de depuración por desulfuración húmeda que usan un álcali tal como cal, caliza o sosa comercial son procedimientos bien conocidos para desulfurar corrientes de gases de combustión que contienen SO_x .

REIVINDICACIONES

1. Un método para retirar NO_x de una corriente de gas de combustión de una planta de energía de una compañía eléctrica retroajustada, que comprende:

5 (a) someter una corriente de gas de combustión que contiene NO_x a una operación de reducción catalítica selectiva u operación de reducción no catalítica selectiva inyectando amoníaco o un compuesto formador de amoníaco en la corriente de gas de combustión como agente para reducir el NO_x , en donde se introduce un exceso de amoníaco para dar una corriente de gas de combustión que contiene amoníaco residual no reaccionado y una concentración reducida de NO_x ; y

10 (b) después de eso inyectar peróxido de hidrógeno en la corriente de gas de combustión que contiene amoníaco residual no reaccionado, en una cantidad suficiente para reaccionar con el amoníaco residual presente en la corriente de gas de combustión, para dar una corriente de gas de combustión que tiene una concentración reducida de amoníaco residual, y en donde la temperatura de la corriente de gas de combustión durante la operación de inyección de peróxido de hidrógeno está entre 121°C (250°F) y 427°C (800°F); y

15 (c) poner en contacto la corriente de gas de combustión reducida en amoníaco con un reactivo alcalino en una cantidad suficiente para retirar NO_x presente en la corriente de gas, dando una corriente de gas de combustión con concentraciones reducidas de amoníaco y NO_x .

20 2. El método de la reivindicación 1, en donde el amoníaco se introduce en la corriente de gas de combustión en una cantidad suficiente para proporcionar al menos aproximadamente 50% de exceso molar estequiométrico, en base a la cantidad de NO_x presente en la corriente de gas de combustión.

3. El método de la reivindicación 1, en donde el peróxido de hidrógeno se emplea como una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno en combinación con un activador.

25 4. El método de la reivindicación 1, en donde el peróxido de hidrógeno se inyecta en la corriente de gas de combustión que contiene amoníaco en una cantidad suficiente para proporcionar al menos aproximadamente 1/4 mol de H_2O_2 por mol de NH_3 hasta aproximadamente 15 moles de H_2O_2 por mol de NH_3 presente en la corriente de gas de combustión.

5. El método de la reivindicación 1, en donde se pone en contacto suficiente peróxido de hidrógeno con la corriente de gas de combustión que contiene amoníaco para reducir la concentración de amoníaco en la corriente de gas de combustión tratada con H_2O_2 hasta menos que aproximadamente 10 ppm de NH_3 .

30 6. El método de la reivindicación 1, en donde el reactivo alcalino se selecciona del grupo que consiste en sosa comercial, trona, sesquicarbonato de sodio, nahcolita, bicarbonato de sodio, wegscheiderita, cal, cal apagada, caliza y mezclas de estos.

