

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 665 749**

51 Int. Cl.:

B01D 53/02 (2006.01)

B01D 53/64 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.11.2013 PCT/PL2013/000141**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.05.2014 WO14073996**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.11.2013 E 13802461 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.01.2018 EP 2916930**

54 Título: **Material compuesto multicapa para la sorción reversible de mercurio y procedimiento para la sorción y la desorción de mercurio a partir de una fase gaseosa**

30 Prioridad:

07.11.2012 PL 40150112

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

27.04.2018

73 Titular/es:

**POLITECHNIKA LÓDZKA (100.0%)
ul. Zeromskiego 116
90-924 Łódź, PL**

72 Inventor/es:

**KULA, PIOTR;
PIETRASIK, ROBERT;
SZYNKOWSKA, MALGORZATA IWONA;
LESNIEWSKA EWA;
GÓRALSKI, JACEK;
NIEDZIELSKI, PIOTR;
ALBINSKA, JADWIGA;
SZAFRAN, SLAWOMIR y
MANIECKI, TOMASZ**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 665 749 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

Material compuesto multicapa para la sorción reversible de mercurio y procedimiento para la sorción y la desorción de mercurio a partir de una fase gaseosa.

5 La invención se refiere a un material compuesto multicapa para la sorción reversible de mercurio y a un procedimiento de sorción y desorción de mercurio a partir de una fase gaseosa.

10 El mercurio está presente en la corteza terrestre en una cantidad de 0,05 ppm; puede detectarse en pequeñas cantidades en todos los estratos geológicos. Las fuentes naturales de emisión de mercurio son las rocas, la actividad volcánica y la reemisión desde ecosistemas acuáticos y terrestres. Los mayores emisores de mercurio son actualmente las centrales eléctricas o las centrales térmicas y eléctricas combinadas que funcionan con carbón. La emisión elevada de mercurio está provocada por una estructura muy específica de portadores de energía eléctrica y calor. En 2005, aproximadamente el 90% de la energía eléctrica se produjo quemando hulla y lignito. Como depósitos geológicos, los carbones están expuestos a la disociación de mercurio desde las rocas adyacentes y presentan también una composición química heterogénea que conduce a la aparición de impurezas y diferencias locales de concentración.

15 La descripción de la patente US nº 3.961.031 (1976) divulga un procedimiento para eliminar mercurio de un gas que contiene dióxido de azufre lavándolo con una solución de tiourea acuosa a fin de absorber vapores de mercurio selectivamente.

20 La descripción de la patente US nº 6.328.939 (2001) divulga un procedimiento para capturar y reducir el contenido de mercurio en gases industriales originados a partir de la combustión de combustibles fósiles o residuos sólidos mediante la introducción de un agente quelante, es decir, EDTA (HEDTA, DTPA y/o NTA) en una depuradora, previniendo la reducción de mercurio oxidado a mercurio elemental y aumentando de esta forma la eficacia en la eliminación de mercurio en depuradoras húmedas.

25 La descripción de la patente US nº 8.110.163 (2012) divulga un procedimiento para capturar y reducir contenidos de metales pesados, incluido el mercurio, en gases industriales originados a partir de la combustión de combustibles fósiles y residuos sólidos mediante la introducción de poliditiocarbamatos en la depuradora.

30 La descripción de la patente US nº 6.576.092 (2008) divulga un procedimiento para eliminar mercurio de una corriente gaseosa mediante la aplicación de una lámpara de mercurio de baja presión emisora de radiación ultravioleta (UV) en presencia de la cual H₂O₂, HCl, NO₂CO₂, SO₂ oxidan el mercurio. La descripción de la patente PL nº 387124 (2009) divulga un procedimiento para eliminar óxidos de nitrógeno y mercurio de un gas combustible, que consiste en la inyección de agua al combustible antes de un sistema de desulfuración, disminuyendo el agua la temperatura del gas combustible a 55-65°C y causando la formación de gotitas de H₂SO₃ antes del absorbente, acompañada de una reducción del contenido de SO₂ en el gas combustible purificado. La reducción de la temperatura del gas combustible permite la oxidación de NO a NO₂ mediante un oxidante (H₂O₂, O₃, ClO₂). Las gotas de ácido nítrico, junto con gotas de H₂SO₃, se transfieren a un absorbente y reaccionan con CaCO₃ en el mismo. El ácido nítrico formado como resultado de las reacciones anteriores oxida el mercurio contenido en el gas combustible.

35 La descripción de la patente US nº 4.094.777 (1978) divulga un procedimiento de absorción de mercurio de un gas o un líquido utilizando un lecho en forma de sulfuro de cobre (II) sobre diversas matrices (sílice, óxido de aluminio, sílice-óxido de aluminio, silicatos, aluminatos, silicato-aluminatos).

40 La descripción de la patente US nº 5.401.393 (1995) divulga un procedimiento para eliminar metales, incluido el mercurio, de una corriente de hidrocarburos, que consiste en la impregnación de resina de poliestireno porosa con azufre elemental y el calentamiento de esta mezcla de resina impregnada con azufre a fin de enlazar químicamente azufre con mercurio.

45 La descripción de la patente US nº 7.858.061 (2010) divulga un procedimiento para eliminar mercurio de una fase gaseosa utilizando sorbentes oxidantes que contienen uno o dos silicatos (por ejemplo, montmorillonita, mica, caolinita, zeolitas, etc.) y un catión apropiado de un metal activo (se prefieren los compuestos siguientes: CuCl, CuBr₃CuCl₂, CuBr₂, CuSO₄, FeCl₂, FeCl₃, FeSO₄, Fe₂(SO₄)₃, ZnCl₂, ZnBr₂, NiCl₂ y NiSO₄).

50 La descripción de la patente US nº 7.507.083 (2012) divulga un procedimiento para reducir la emisión de mercurio originado a partir de la combustión de carbón utilizando componentes de un sorbente que contienen un haluro, calcio, aluminio y silicio en diversas etapas del proceso de combustión del carbón. Los sorbentes, es decir, el bromuro de calcio, pueden añadirse antes de la combustión del carbón, y otros componentes, al gas combustible.

55 La descripción de la patente US nº 8.025.160 (2011) divulga un procedimiento para capturar mercurio y arsénico utilizando arcilla orgánicamente modificada impregnada con azufre elemental.

La descripción de la patente US nº 8.236.185 (2012) divulga un procedimiento para capturar mercurio utilizando arcilla roja sulfurada (utilizando compuestos tales como H_2S , Na_2S , K_2S , $(NH_4)_2S$ y CaS_x) que contiene óxidos de hierro hidratados.

5 La solicitud de patente US nº 2006/0205591 divulga un procedimiento para capturar mercurio utilizando compuestos de hierro y azufre que contienen oxígeno, por ejemplo $Fe_2(SO_4)_3$.

10 Las solicitudes de patente US nº 2010/0018395, US nº 2009/0117019 y US nº 2009/0062119 divulgan procedimientos para capturar mercurio de gases mediante la inyección de sorbentes basados en carbón activo con la superficie modificada mediante impregnación con compuestos de cloro, yodo o bromo, selenio o $ZnCl_2$, que absorben mercurio y se eliminan en separadores de polvo junto con cenizas volantes.

15 La solicitud de patente US nº 2012/135214 A1 divulga un procedimiento de sorción de mercurio desde una fase gaseosa utilizando un artículo en forma de un panel de abejas o un acero laminado, manteniendo la temperatura a $150^\circ C$. No obstante, no se indica nada en D1 con respecto a la regeneración del sorbente.

20 La solicitud de patente US nº 2008/307960 A1 divulga la utilización de una capa sorbente depositada sobre un núcleo magnético que puede estar fabricado de hierro, pudiendo estar basado el sorbente en sulfuros de metales de transición. El procedimiento mencionado se utiliza para capturar mercurio (por ejemplo, en el intervalo de $100-260^\circ C$) desde una corriente de aire, con el que se divulga una regeneración térmica, y que puede realizarse a una temperatura de $400-700^\circ F$ en aire o nitrógeno (ejemplo 7).

25 La esencia de la estructura del material compuesto multicapa según la invención mencionada consiste en el hecho de que las capas siguientes están depositadas sobre ambas caras del núcleo de soporte fabricado de hierro o sus aleaciones: una capa aislante fabricada de nitruro de hierro y una capa con capacidad de sorción ubicada en posición externa fabricada de una mezcla de sulfuro de hierro $Fe_{1-x}S$ y nitruro de hierro $Fe_{2-3}N$, en las que:

- 30
- el espesor del núcleo de soporte se encuentra en el intervalo de 0,2 a 2,5 mm,
 - el espesor de la capa aislante se encuentra en el intervalo de 0,001 a 0,04 mm,
 - el espesor de la capa con capacidad de sorción se encuentra también en el intervalo de 0,001 a 0,04 mm,
 - 35 - la relación en volumen de sulfuro de hierro con respecto a nitruro de hierro en la capa con capacidad de sorción se encuentra en el intervalo de 0,2 a 4.

40 A su vez, el procedimiento según dicha invención, que consiste en la exposición del material compuesto multicapa a la influencia de mezclas gaseosas de varios componentes que contienen vapores o compuestos de mercurio, consiste en el hecho de que durante la exposición que se extiende un periodo de tiempo de 0,5 a 24 horas, la temperatura del material compuesto multicapa se mantiene en el intervalo de 20 a $150^\circ C$.

45 Además, la desorción de mercurio desde un material compuesto multicapa tiene lugar después de la sorción mediante calentamiento de la corriente de un gas o una mezcla gaseosa circulante, preferentemente nitrógeno, a una temperatura de 180 a $600^\circ C$ durante un periodo de tiempo de 3 minutos a 6 horas.

Se prefiere que el número de ciclos de sorción-desorción se encuentre en el intervalo de 1 a 50.

50 Se prefiere adicionalmente que el material compuesto con capacidad de sorción con la capa con capacidad de sorción que tiene un espesor de 0,015 mm y la capa aislante que tiene un espesor de 0,02 mm, dispuestas sobre el núcleo de soporte que tiene un espesor de 1 mm, fabricado de acero con un bajo contenido de carbono, se exponga a una atmósfera gaseosa que contiene vapores de mercurio durante 2 horas a una temperatura de $50^\circ C$ y como resultado, se obtiene un aumento en el contenido de mercurio en el material compuesto con capacidad de sorción, del 0,0005% en peso al 0,1% en peso.

55 Se prefiere también que el material compuesto con capacidad de sorción con la capa con capacidad de sorción que presenta un espesor de 0,025 mm y la capa aislante que tiene un espesor de 0,025 mm, dispuestas sobre el núcleo de soporte que tiene un espesor de 1,5 mm, fabricado de acero con un bajo contenido de carbono, se exponga a una atmósfera gaseosa que contiene vapores de mercurio durante 2 horas a una temperatura de $80^\circ C$ y como resultado, se obtiene un aumento en el contenido de mercurio en el material compuesto con capacidad de sorción, del 0,0005% en peso al 0,18% en peso.

60 Además, el material compuesto con capacidad de sorción con la capa con capacidad de sorción que tiene un espesor de 0,03 mm y la capa aislante que tiene un espesor de 0,035 mm, dispuestas sobre el núcleo de soporte que tiene un espesor de 1,5 mm, fabricado de acero con un bajo contenido de carbono, se expone a una

atmósfera gaseosa que contiene vapores de mercurio durante 24 horas a una temperatura de 100°C y como resultado, se obtiene un aumento en el contenido de mercurio en el material compuesto con capacidad de sorción, del 0,0005% en peso al 0,19% en peso.

5 Se prefiere que el que el material compuesto con capacidad de sorción se someta a calentamiento en una corriente de nitrógeno circulante a una temperatura de 200°C durante por lo menos 30 minutos y, como resultado, se obtiene una reducción del contenido de mercurio al 0,0005% en peso.

10 Se prefiere adicionalmente que el que el material compuesto con capacidad de sorción se someta a calentamiento en una corriente de nitrógeno circulante a una temperatura de 250°C durante por lo menos 45 minutos y, como resultado, se obtiene una reducción del contenido de mercurio al 0,0005% en peso.

15 Además, el material compuesto con capacidad de sorción se somete a una serie quíntuple de ciclos dobles de sorción en las condiciones según la reivindicación 6 y desorción en las condiciones según la reivindicación 8 y, como resultado, se obtienen intervalos reproducibles de contenido de mercurio del 0,17-0,19% en peso después de los ciclos de sorción y, cada vez, una reducción en el contenido del 0,0005% en peso después de los procesos de desorción.

20 La presente invención, en comparación con las soluciones aportadas por el estado de la técnica, permite la sorción de mercurio desde emisiones gaseosas en sistemas industriales, por ejemplo, en centrales eléctricas que funcionan con un combustible sólido, que producen una emisión de mercurio a la atmósfera en tres formas durante la combustión, tales como: mercurio elemental Hg^0 , mercurio divalente Hg^{2+} y mercurio adsorbido en partículas de cenizas volantes. El material compuesto con capacidad de sorción, según la invención, se caracteriza, gracias a su diseño, por bajas resistencias de flujo, y puede instalarse exitosamente en sistemas de chimenea, en los que realiza la función de un sorbente de mercurio. Debido a la técnica de desorción de mercurio propuesta, la invención permite el uso múltiple del material compuesto con capacidad de sorción, reduciendo significativamente los costes de la purificación de gas combustible.

30 Ejemplo 1

El material compuesto con capacidad de sorción con la capa con capacidad de sorción que tiene un espesor de 0,015 mm, que consiste en sulfuro de hierro $Fe_{1-x}S$ y nitruro de hierro $Fe_{2-3}N$, en el que la capa aislante tiene un espesor de 0,02 mm, fabricada de nitruro de hierro, dispuesto sobre un núcleo de soporte que tiene un espesor de 1 mm, fabricado de acero con un bajo contenido de carbono, se expuso a una atmósfera gaseosa que contiene vapores de mercurio durante 2 horas a una temperatura de 50°C. Como resultado, se obtuvo un aumento en el contenido de mercurio en el material compuesto con capacidad de sorción del 0,0005% en peso al 0,1% en peso.

40 Ejemplo 2

El material compuesto con capacidad de sorción con la capa con capacidad de sorción que tiene un espesor de 0,025 mm, que consiste en sulfuro de hierro $Fe_{1-x}S$ y nitruro de hierro $Fe_{2-3}N$, en el que la capa aislante tiene un espesor de 0,025 mm, realizada en nitruro de hierro, dispuesto sobre un núcleo de soporte que tiene un espesor de 1,5 mm, fabricado de acero con un bajo contenido de carbono, se expuso a una atmósfera gaseosa que contiene vapores de mercurio durante 2 horas a una temperatura de 80°C. Como resultado, se obtuvo un aumento en el contenido de mercurio en el material compuesto con capacidad de sorción del 0,0005% en peso al 0,18% en peso.

50 Ejemplo 3

El material compuesto con capacidad de sorción con la capa con capacidad de sorción que tiene un espesor de 0,03 mm, que consiste en sulfuro de hierro $Fe_{1-x}S$ y nitruro de hierro $Fe_{2-3}N$, en el que la capa aislante tiene un espesor de 0,035 mm, fabricada de nitruro de hierro, dispuesto sobre un núcleo de soporte que tiene un espesor de 1,5 mm, fabricado de acero con un bajo contenido de carbono, se expuso a una atmósfera gaseosa que contiene vapores de mercurio durante 24 horas a una temperatura de 100°C. Como resultado, se obtuvo un aumento en el contenido de mercurio en el material compuesto con capacidad de sorción del 0,0005% en peso al 0,19% en peso.

60 Ejemplo 4

El material compuesto con capacidad de sorción con mercurio adsorbido, descrito en el ejemplo 2, se sometió a calentamiento en una corriente de nitrógeno circulante a una temperatura de 200°C durante por lo menos 30 minutos. Como resultado, se obtuvo una reducción del contenido de mercurio del 0,0005% en peso.

Ejemplo 5

5 El material compuesto con capacidad de sorción con mercurio adsorbido, descrito en el ejemplo 3, se sometió a calentamiento en una corriente de nitrógeno circulante a una temperatura de 250°C durante por lo menos 45 minutos. Como resultado, se obtuvo una reducción del contenido de mercurio del 0,0005% en peso.

Ejemplo 6

10 El material compuesto con capacidad de sorción se sometió a una serie quintuple de ciclos dobles de: sorción en las condiciones descritas en el ejemplo 2 y desorción en las condiciones descritas en el ejemplo 4. Como resultado, se obtuvieron intervalos reproducibles de contenido de mercurio del 0,17-0,19% en peso después de ciclos de sorción y, cada vez, una reducción del contenido del 0,0005% en peso después de procesos de desorción.

REIVINDICACIONES

1. Material compuesto multicapa para reducir la emisión de mercurio a partir de una fase gaseosa, en el que está depositada una capa con capacidad de sorción sobre un núcleo de soporte, caracterizado por que están depositadas las capas siguientes sobre ambos lados del núcleo de soporte realizado en hierro o sus aleaciones:
- una capa aislante realizada en nitruro de hierro y
 - una capa con capacidad de sorción ubicada exteriormente realizada en una mezcla de sulfuro de hierro $Fe_{1-x}S$ y nitruro de hierro $Fe_{2-3}N$,
- en el que:
- el espesor del núcleo de soporte se encuentra en el intervalo de 0,2 a 2,5 mm,
 - el espesor de la capa aislante se encuentra en el intervalo de 0,001 a 0,04 mm,
 - el espesor de la capa con capacidad de sorción se encuentra asimismo en el intervalo de 0,001 a 0,04 mm,
 - la relación en volumen de sulfuro de hierro con respecto a nitruro en la capa con capacidad de sorción se encuentra en el intervalo de 0,2 a 4.
2. Procedimiento de sorción de mercurio a partir de una fase gaseosa que consiste en la exposición del material compuesto multicapa según la reivindicación 1 a la influencia de mezclas gaseosas de varios componentes que contienen unos vapores o compuestos de mercurio, caracterizado por que durante una exposición para un periodo de tiempo de 0,5 a 24 horas, la temperatura del material compuesto multicapa se mantiene en el intervalo de 20 a 150°C.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que la desorción de mercurio a partir del material compuesto multicapa tiene lugar tras la sorción mediante calentamiento en la corriente de un gas o una mezcla gaseosa fluyente, preferentemente nitrógeno, a una temperatura de 180 a 600°C durante un periodo de tiempo de 3 minutos a 6 horas.
4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que el número de ciclos de sorción-desorción está contenido en el intervalo de 1 a 50.
5. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que el material compuesto con capacidad de sorción con la capa con capacidad de sorción que presenta un espesor de 0,015 mm y la capa aislante que presenta un espesor de 0,02 mm, sobre el núcleo de soporte que presenta un espesor de 1 mm, realizado en un acero con un bajo contenido de carbono, se expone a una atmósfera gaseosa que contiene unos vapores de mercurio durante 2 horas a una temperatura de 50°C y como resultado, se obtiene un aumento en el contenido de mercurio en el material compuesto con capacidad de sorción, de 0,0005% en peso a 0,1% en peso.
6. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que el material compuesto con capacidad de sorción con la capa con capacidad de sorción que presenta un espesor de 0,025 mm y la capa aislante que presenta un espesor de 0,025 mm, sobre el núcleo de soporte que presenta un espesor de 1,5 mm, realizado en un acero con un bajo contenido de carbono, se expone a una atmósfera gaseosa que contiene unos vapores de mercurio durante 2 horas a una temperatura de 80°C y como resultado, se obtiene un aumento en el contenido de mercurio en el material compuesto con capacidad de sorción, de 0,0005% en peso a 0,18% en peso.
7. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que el material compuesto con capacidad de sorción con la capa con capacidad de sorción que presenta un espesor de 0,03 mm y la capa aislante que presenta un espesor de 0,035 mm, sobre el núcleo de soporte que presenta un espesor de 1,5 mm, realizado en un acero con un bajo contenido de carbono, se expone a una atmósfera gaseosa que contiene unos vapores de mercurio durante 24 horas a una temperatura de 100°C y como resultado, se obtiene un aumento en el contenido de mercurio en el material compuesto con capacidad de sorción, de 0,0005% en peso a 0,19% en peso.
8. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que el material compuesto con capacidad de sorción se somete a calentamiento en una corriente de nitrógeno fluyente a una temperatura de 200°C durante por lo menos 30 minutos y como resultado, se obtiene una reducción en el contenido de mercurio hasta 0,0005% en peso.
9. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que el material compuesto con capacidad de sorción se somete a calentamiento en una corriente de nitrógeno fluyente a una temperatura de 250°C durante por lo menos 45 minutos y como resultado, se obtiene una reducción en el contenido de mercurio hasta 0,0005% en peso.

10. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que el material compuesto con capacidad de sorción se somete a unos ciclos dobles de sorción cinco veces en las condiciones según la reivindicación 6 y desorción en las condiciones según la reivindicación 8 y como resultado, se obtienen intervalos reproducibles de contenido de mercurio de 0,17 a 0,19% en peso después de los ciclos de sorción y, cada vez, una reducción en el contenido hasta 0,0005% en peso después de los procesos de desorción.
- 5