

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 666 493**

51 Int. Cl.:

<b>B01D 53/86</b>	(2006.01)
<b>B01J 21/18</b>	(2006.01)
<b>B01J 37/10</b>	(2006.01)
<b>B01J 38/64</b>	(2006.01)
<b>B01J 38/48</b>	(2006.01)
<b>B01J 35/00</b>	(2006.01)
<b>B01J 35/10</b>	(2006.01)
<b>B01J 35/02</b>	(2006.01)
<b>B01J 37/00</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.11.2012 PCT/EP2012/072286**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **23.05.2013 WO13072257**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.11.2012 E 12781361 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.02.2018 EP 2782662**

54 Título: **Procedimiento para la remoción catalítica de dióxido de carbono y NOx de gases de combustión**

30 Prioridad:  
**14.11.2011 LU 91900**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**04.05.2018**

73 Titular/es:  
**CPPE CARBON PROCESS&PLANT  
ENGINEERING S.A. (100.0%)  
Rue de la Cimenterie  
1337 Luxembourg-Dommeldange, LU**

72 Inventor/es:  
**STRICKROTH, ALAIN**

74 Agente/Representante:  
**CURELL AGUILÁ, Mireia**

ES 2 666 493 T3

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

**DESCRIPCIÓN**

Procedimiento para la remoción catalítica de dióxido de carbono y NO<sub>x</sub> de gases de combustión.

**Campo técnico**

5 La presente invención se refiere en términos generales a un procedimiento para la remoción catalítica de dióxido de carbono y NO<sub>x</sub> de gases de combustión.

**Estado de la técnica**

10 Las discusiones acerca del cambio climático han puesto de manifiesto a la humanidad que los recursos disponibles son limitados y que los materiales nocivos originados por las actividades humanas tienen un gran impacto sobre el medio ambiente y modifican el clima de manera desfavorable. Después de que en la década de los años 70 del siglo XX las emisiones de azufre fueran el centro de la atención, en la actualidad el tema central son las emisiones de dióxido de carbono. Desde hace algunos años se busca intensivamente la posibilidad de eliminar en todo lo posible la emisión de estos gases o de removerlos de la atmósfera. A tal efecto se han propuesto diversos procedimientos para fijar el dióxido de carbono de la atmósfera a sólidos o fluidos y seguidamente almacenarlos. Procedimientos de este tipo se conocen, por ejemplo, a partir de los documentos WO 2005108297 A, KR 2005028624 A, WO 2004098740 A. También se ha intentado reducir el dióxido de carbono por vía electroquímica, pudiéndose obtener la energía eléctrica como se describe en el documento JP 4063115 de manera compatible con el medio ambiente a partir de energía solar.

20 Sin embargo, estos procedimientos tienen la desventaja de que lo único que hacen es trasladar el problema o que requieren un gran consumo energético.

**Objetivo de la invención**

25 Uno de los objetivos de la presente invención es poner a disposición un procedimiento que ante todo remueva los NO<sub>x</sub> y el dióxido de carbono de los gases de combustión.

**Descripción general de la invención**

30 Este objetivo se alcanza según la invención mediante un procedimiento para la remoción catalítica de dióxido de carbono y de NO<sub>x</sub> a partir de los gases de combustión en un reactor relleno con un catalizador de carbono activo. Este procedimiento se caracteriza por que comprende las etapas siguientes:

- 35
- a) saturación del catalizador con agua,
  - b) saturación o saturación parcial de los gases de combustión con agua,
  - c) introducción de los gases de combustión en el reactor,
  - 40 d) conversión catalítica de NO<sub>x</sub> en NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/ NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y en paralelo con ello, conversión catalítica en el mismo catalizador de CO<sub>2</sub> en carbono y O<sub>2</sub>,
  - e) lavado del catalizador de carbón activo con agua y extracción del carbono en forma sólida así como de NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/ NO<sub>3</sub><sup>-</sup> disuelto en agua.

45 Una ventaja del procedimiento es que el NO<sub>x</sub> y CO<sub>2</sub> bajo la forma NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y C son extraídos de la fase de gas y que después del procedimiento se hallan presentes como fluido (NO<sub>3</sub><sup>-</sup> disuelto en agua) o como sólido y pueden ser reutilizados.

50 El procedimiento permite tratar los gases de combustión procedentes de instalaciones industriales, en particular procedentes de gases de combustión, que contienen dióxido de carbono y NO<sub>x</sub> (por ejemplo, de la quema de gas natural residual) y remover estos materiales perjudiciales simultáneamente y en paralelo, es decir, en un procedimiento, por completo o parcialmente, de los gases de combustión.

55 Ventajosamente, el catalizador debería saturarse o saturarse parcialmente con NO<sub>x</sub> antes de su primera utilización.

60 En el contexto de la presente invención, con el concepto "saturación o saturación parcial del catalizador con NO<sub>x</sub>", se entiende que los gases de combustión que seguidamente llegan al catalizador de carbón activo disponen de suficiente energía exotérmica de conversión que tiene lugar por las conversiones de NO<sub>x</sub> en NO<sub>3</sub><sup>-</sup> para empezar posteriormente con la conversión de CO<sub>2</sub>. Como se deduce de los ensayos realizados, esto se corresponde a una magnitud del orden de 0,1 a 0,3 kg de NO<sub>x</sub>/m<sup>3</sup> de catalizador de carbón activo.

En el contexto de la presente invención, con el concepto "saturación del catalizador con agua" se entiende que el catalizador se carga con agua o vapor de agua, hasta que el agua sale del catalizador. Esto se corresponde, tal

como se describirá en los ensayos descritos a continuación, con una magnitud del orden de 230 a 550 kg de agua/m<sup>3</sup> de catalizador de carbón activo.

5 Al contrario que en el procedimiento del documento CN 101 564 640, en este caso, el procedimiento se lleva a cabo con un catalizador “mojado”. El catalizador está mojado desde el inicio de la reacción y es rociado antes y durante el procedimiento con agua y los sólidos resultantes son lavados, durante el procedimiento, sin que el procedimiento deba ser interrumpido. En el documento CN 101 564 640, por el contrario, el catalizador opera “en seco” y tras la depuración deja de funcionar de manera eficaz (etapa 5 del procedimiento), el procedimiento se interrumpe y el catalizador se pulveriza con agua para lavar los productos que se adhieren al mismo, de manera  
10 que se obtenga un ácido fluido diluido con residuos (etapa 6 del procedimiento). En la etapa 7, se añade aire caliente de entre 100°C y 120°C al reactor en el procedimiento del documento CN 101 564 640 para secar el catalizador antes de que el reactor vuelva a ponerse en funcionamiento. Los gases que hay que tratar en el procedimiento del documento CN 101 564 640 contienen también vapor de agua pero solo en una concentración muy reducida (2-12 Vol.%).

15 Una diferencia sustancial entre los procedimientos consiste, por lo tanto, en que el procedimiento en el documento CN 101 564 640 debe interrumpirse regularmente con el fin de reciclar el catalizador y el catalizador se debe secar tras el reciclado por pulverización con agua. Evidentemente, estas condiciones del procedimiento no permiten convertir el CO<sub>2</sub> en carbono como sólido, dado que tras el lavado del catalizador se obtiene una  
20 solución ácida fluida y diluida, que se depura sobre un filtro de membrana. Si en esta solución estuviera disponible carbono como sólido, esto debería haber llamado la atención, puesto que la solución habría sido negra y el sólido habría sido retenido en el filtro de membrana de manera visible.

25 En el procedimiento se convierte por lo menos el 30% en volumen del CO<sub>2</sub> contenido en los gases de combustión, preferentemente por lo menos el 50% en volumen, con mayor preferencia, por lo menos el 70% en volumen, y en particular por lo menos el 90% en volumen. Por otra parte, por lo menos el 20% en volumen del NO<sub>x</sub> contenido pueden convertirse, preferentemente por lo menos el 50% en volumen, con mayor preferencia, por lo menos el 70% en volumen, y de manera especial por lo menos el 90% en volumen se descomponen.

30 En el contexto de la presente invención, por “NO<sub>x</sub>” se entienden óxidos de nitrógeno, gases nitrosos u óxidos de nitrógeno como designaciones genéricas para los óxidos gaseosos del nitrógeno. Se los abrevia habitualmente como NO<sub>x</sub> ya que debido a las muchas etapas de oxidación del nitrógeno existen varias uniones o enlaces de nitrógeno-oxígeno.

35 En el contexto de la presente invención, por “saturación/saturación parcial de los gases de combustión con agua” se entiende que los gases de combustión son saturados/saturados parcialmente con agua por medio de un apagador/lavador. En base a ello, los gases de combustión son preferentemente saturados hasta su punto de rocío con el vapor de agua. Los gases de combustión deberían presentar por lo menos una humedad relativa del 50%, preferentemente del 60%, más preferentemente del 80%.

40 Según una forma de realización preferida de la invención, antes de la etapa b) los gases de combustión son llevados a un reactor preliminar que contiene un segundo catalizador y seguidamente en la etapa b) se satura o satura parcialmente con agua.

45 Según otra forma de realización preferida de la invención, después de la etapa b) los gases de combustión son llevados a un reactor preliminar que contiene un segundo catalizador, y seguidamente se los introduce en el reactor en la etapa c).

50 Es preferible que el segundo catalizador en el reactor preliminar sea utilizado en estado seco, es decir, no se entrega agua y se presta atención a que durante la reacción no se forme agua de condensación. En el caso en el que los gases de combustión son introducidos en un reactor preliminar recién después del apagado, debe prestarse atención a que el punto de rocío de los gases durante el tiempo de su permanencia en el reactor preliminar no sea inferior a un valor mínimo.

55 Por el concepto “lavado del catalizador con agua”, en el contexto de la presente invención se entiende la entrega de agua en la parte superior del reactor, en donde el agua recorre entonces el reda a contra corriente con respecto al flujo de los gases. Como alternativa, el agua también puede ser entregada en el mismo sentido de la corriente con respecto a los gases.

60 Después de la reacción el carbono se retira como sólido mediante lavado del catalizador desde el reactor. Puede hallarse presente tanto como C como también en forma de compuestos de C. Por “compuestos de C”, en el contexto de la presente invención se entienden complejos de C(NO) y otros compuestos de entre C, N y O. Por “carbono” en el contexto de la presente invención se entiende tanto carbono (C) como compuestos de C, tales como complejos de C(NO) y otros compuestos de entre C, N y O.

65

Es preferible que se traten los gases de combustión que contienen entre 100 y 1.500 ppm de NOx y entre el 0,3 y el 15% en volumen de CO<sub>2</sub>. Por supuesto es también posible tratar gases de combustión en los que la relación entre ambas sustancias nocivas se halla fuera de este intervalo. En un caso como éste puede ser que la sustancia dañina que se halla fuera del límite indicado, no se removia por completo, sino tan sólo parcialmente.

5 Según una forma de realización preferida de la invención, es también posible remover C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>, como sustancia perjudicial adicional, al mismo tiempo que el CO<sub>2</sub> y NOx desde los gases de combustión, suponiendo que haya C<sub>x</sub>H<sub>x</sub> contenido en los gases de combustión.

10 En el contexto de la presente invención, por "C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>", se entienden compuestos que solamente consistan en carbono e hidrógeno, como por ejemplo alcanos o cicloalcanos lineales o ramificados, alquenos lineales o ramificados alquinos lineales o ramificados o compuestos aromáticos.

15 El contenido de C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> en los gases que van a ser tratados se encuentra preferentemente comprendido entre 0 y 700 ppm de C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>.

20 Debajo de los límites indicados anteriormente tiene lugar una influencia nula o marginal de la reacción NOx – CO<sub>2</sub>. En el caso en que las sustancias perjudiciales se hallen por encima del límite indicado, las mismas no son removidas por completo, sino parcialmente, de los gases de combustión.

Las temperaturas de introducción de los gases de combustión en el reactor se hallan preferentemente entre la temperatura ambiente y 150 °C. Las temperaturas más elevadas podrían dañar el catalizador a largo plazo.

25 De por sí, el contenido de oxígeno en los gases de combustión no es crítico, pero idealmente debería ser de por lo menos el 5% en volumen, preferentemente de por lo menos el 8% en volumen, y en particular de por lo menos el 12% en volumen.

La saturación de los gases combustión con agua puede llevarse fácilmente a cabo por apagado o con un lavador, o mediante un procedimiento similar.

30 Por supuesto, los gases de combustión han de contener la menor cantidad posible de sólidos, polvos y similares, a efectos de impedir un envenenamiento y / o sobrecarga del catalizador. Este desempolvado de los gases de combustión se lleva cabo mediante instalaciones de filtrado convencionales, antes de que los gases de combustión sean conducidos en el apagador o en el lavador.

35 El factor de depuración de CO<sub>2</sub> es influido por el lavado del lecho de carbón activo. Así, por ejemplo, durante los ensayos llevados a cabo con iguales parámetros de entrada para los gases de combustión durante un lavado del catalizador con agua se presenta una separación de CO<sub>2</sub> de aproximadamente el 50%. A diferencia del lavado del catalizador con una base de por ejemplo una solución del 5 al 30% de NaOH puede lograrse una separación del CO<sub>2</sub> de más del 90%.

40 Dentro del contexto de la presente invención, por "base" se entiende una solución acuosa de M<sup>n+</sup>(OH<sup>-</sup>)<sub>n</sub> en la que M se selecciona de entre los grupos que consisten en metales alcalinos y metales alcalino térreos y n siendo 1, 2 o 3. Es preferible utilizar una solución acuosa de NaOH.

45 La concentración de la base se halla idealmente en una magnitud del orden del 5 al 30% en peso. La introducción de gotas de agua muy finas con o sin M<sup>n+</sup>(OH<sup>-</sup>)<sub>n</sub> en el gas de humo da como resultado una reducción de la temperatura y entre otros un incremento del contenido de agua eventualmente con una correspondiente participación de M<sup>n+</sup>(OH<sup>-</sup>)<sub>n</sub> hasta un contenido relativo de humedad de como máximo el 100% en el gas de humo.

50 También es posible influir de manera positiva en el lavado de carbón activo mezclando agentes tensioactivos iónicos, no iónicos, anfotéricos o aniónicos, en el agua o en la base, que se utilizan para el lavado del catalizador.

55 En el contexto de la presente invención, por "agente tensioactivo" se entienden sustancias que reducen la tensión superficial entre dos fases y posibilitan la formación de dispersiones o bien actúan como mediadores de la solución.

## 60 Breve descripción de las figuras

Otros detalles y ventajas de la invención podrán derivarse de la siguiente descripción detallada de una forma de realización posible de la invención, haciéndose referencia a las Figuras 1 a 10 adjuntas, en las que:

65 La Figura 1 es una representación esquemática de la primera disposición de ensayo,

La Figura 2 es una representación gráfica de los valores medidos en la primera disposición de ensayo del contenido de CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> y O<sub>2</sub> de los gases de combustión en la entrada o salida del reactor, habiéndose lavado el catalizador con NaOH,

5 La Figura 3 es una representación gráfica de los valores medidos en la primera disposición de ensayo del contenido de CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> y O<sub>2</sub> de los gases de combustión en la entrada o salida del reactor, habiéndose lavado el catalizador con NaOH,

10 La Figura 4 es una representación gráfica de los valores medidos en la primera disposición de ensayo de los contenidos de CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> y O<sub>2</sub> de los gases de combustión en la entrada o la salida del reactor, habiéndose lavado el catalizador con agua,

15 La Figura 5 es una representación gráfica de los valores medidos en la primera disposición de ensayos del contenido de CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> y O<sub>2</sub> de los gases de combustión en la entrada o salida del reactor, habiéndose lavado el catalizador con agua,

20 La Figura 5a es una representación gráfica de los valores medios medidos en la primera disposición de ensayos de la descomposición de CO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub> de los gases de combustión en la entrada o salida del reactor, habiéndose lavado el catalizador con NaOH.

La Figura 6 es una representación gráfica de la segunda disposición de ensayo.

25 La Figura 7 es una representación gráfica de los valores medidos en la segunda disposición de ensayo del contenido de CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> y O<sub>2</sub> de los gases de combustión en la entrada o salida del reactor, habiéndose lavado el catalizador con NaOH.

30 La Figura 8 es una representación gráfica de los valores medidos en la segunda disposición de ensayo del contenido de CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> y O<sub>2</sub> de los gases de combustión en la entrada del reactor preliminar o salida del reactor, habiéndose lavado el catalizador en el segundo reactor con NaOH.

La Figura 9 es una representación gráfica de los valores medidos en la segunda disposición de ensayo del contenido de CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> y O<sub>2</sub> y de C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> de los gases de combustión en la entrada del reactor preliminar o salida del reactor, habiéndose lavado el catalizador en el segundo reactor con agua.

35 La Figura 10 es una representación gráfica de los valores medidos en la segunda disposición de ensayo del contenido de CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> y O<sub>2</sub> de los gases de combustión del reactor preliminar o salida del reactor, habiéndose lavado el catalizador en el segundo reactor con agua.

40 La figura 11 es una representación gráfica de los valores medidos en la segunda disposición de ensayos del contenido de CO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub>, de los gases de combustión en la entrada o salida del reactor preliminar del reactor preliminar.

### Descripción de una configuración de la invención

45 Disposición de ensayo 1

La disposición de ensayo 1 mostrada en la Figura para ilustrar la invención, muestra un reactor de ensayos 110 en cuya parte inferior 112 se hace llegar un gas de ensayo y en cuya parte superior 114 se rocía agua o una base.

50 El gas de combustión del ensayo procede de una combustión de gas natural (gas natural). Se retira el polvo del gas de combustión con ayuda de un electrofiltro (no se representa) y llega mediante un soplante 116 a aproximadamente 300 °C a un apagador Venturi 118. El recipiente de depósito 122 del apagador Venturi 118 integrado en el separador de gotas 120 se llena con agua o con una solución de NaOH al 15%. Los gases de combustión son enfriados y en el apagador Venturi 118 hasta la temperatura de saturación, y se saturan.

55 Un primer aparato de medición 124 analiza la composición (contenido de NO<sub>x</sub>, contenido de CO<sub>2</sub>, así como también el contenido de O<sub>2</sub> y en algunos ensayos el contenido de C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>), la temperatura, la cantidad de flujo pasante y el caudal de flujo del gas de combustión de ensayo.

60 El gas de ensayo llega entonces al reactor 110.

El reactor 110 se llenó con un catalizador de carbón activo 130.

65 El gas de ensayo recorre el reactor 110 y el catalizador situado en el mismo 130 de abajo a arriba y después de la salida desde el reactor 110 en un segundo aparato de medición 132 se verifican con los mismos parámetros

que para el primer aparato de medición 124, es decir la composición (contenido de NO<sub>x</sub>, contenido de CO<sub>2</sub>, así como también en algunos ensayos el contenido de C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>), la temperatura, la cantidad pasante y el caudal de paso, y seguidamente se entrega a la atmósfera a través de una chimenea 134.

5 En el catalizador de carbón activo 130, que no está adicionalmente impregnado con metales, se convierte el NO<sub>x</sub>, CO<sub>2</sub> así como también eventualmente C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> catalíticamente bajo entrega continua de una base o agua (lavado del lecho de catalizador activo).

10 El agua o base necesaria en el reactor 110 es conducida desde un depósito de reserva 136 mediante una bomba o aparato de medición 140 que mide el flujo, en la parte superior 114 del reactor 110, donde el agua/base del catalizador de carbón activo 130 fluye a contracorriente con respecto al gas de ensayo.

15 El agua necesaria para el apagador 118 procede directamente del suministro de agua 142 y se introduce en el circuito. En caso de que el apagador 118 funcione con una base, se suministra la base desde el depósito de reserva 144 mediante una bomba 146 en el depósito de reserva 122 del separador de gotas 120 del apagador 118. El agua o la base situada en el depósito de reserva 122 del separador de gotas 120 se conduce mediante una bomba 148 hacia el cabezal rociador 150 del apagador 118.

20 El reactor 110 presenta un cuerpo de llenado 152 que se halla bajo el catalizador de carbón activo 130. Este cuerpo de llenado 152 sirve para distribuir los gases y debería consistir de un material inerte como por ejemplo Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Este cuerpo de llenado tiene por objeto hacer que los gases se distribuyan sobre la totalidad del catalizador.

25 El NO<sub>3</sub><sup>-</sup> formado por las reacciones en el catalizador 130 así como el carbono o bien compuestos de carbono son enjugados por el catalizador 130 mediante rociado con agua o una base, en función del volumen del catalizador de carbón activo 130 y de las concentraciones de NO<sub>x</sub> y CO<sub>2</sub>, así como adicionalmente en caso de haberlo, las concentraciones de C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>, a contra corriente con respecto al gas.

30 En caso de la instalación piloto, el catalizador de carbón activo 130 es rociado de manera constante con una cantidad de agua/base de 5–20 l / minuto. La cantidad de agua/base, que se utiliza, depende de las concentraciones de sustancias perjudiciales. En caso de no ser suficiente, y en función de las concentraciones de sustancias perjudiciales que se presentan, haya que lavar, es posible utilizar los poros del catalizador de carbón activo 130, y la totalidad de las reacciones se detienen.

35 En la parte inferior 112 del reactor 110 el agua de proceso eventualmente junto con la base y del carbono o bien compuestos de carbono originados y en suspensión en la base, son interceptados en un recipiente 154 y se determina el pH mediante un aparato de medición 156. A continuación, se retira por bombeo el fluido mediante una bomba 158 y se establece la cantidad pasante con otro aparato de medición 160.

40 En la instalación descrita, se convierte en NO<sub>3</sub><sup>-</sup> el NO<sub>x</sub> de los gases de combustión catalíticamente en los granos húmedos del catalizador de carbono activo, y al mismo tiempo y en paralelo, se divide el dióxido de carbono en carbono y oxígeno o bien en base de estar disponible el C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> se convierte en carbono e H<sub>2</sub>. Sin embargo, una parte del carbono puede también hallarse presente en forma de compuestos de carbono.

45 Los ensayos se llevaron a cabo bajo las siguientes condiciones. Caudal durante el día flujo de los gases brutos: de 150 m<sup>3</sup>/h min. hasta un máximo de 250 m<sup>3</sup>/h,

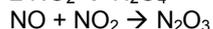
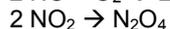
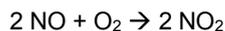
- Contenido de NO<sub>x</sub> de los gases de humo entre 100 ppm y 1000 ppm.
- Contenido de CO<sub>2</sub> de los gases de humo entre 0 % en volumen y 6% en volumen.
- 50 • Temperatura de gas a la entrada del reactor entre 15 y 80°C.
- Contenido de O<sub>2</sub> de los gases de humo entre 10–18 % en volumen.
- Saturación en agua y refrigeración de los gases de combustión en el reactor por apagado con agua o solución de NaOH al 5–30%.
- Temperatura de gas de combustión (salida): min. 30°C hasta un valor máximo de 45°C.
- 55 • Punto de rocío saturado.
- Los catalizadores de carbón activo fueron puestos a disposición por la empresa
- NORIT. Nederland B.V. Postbus 105 NL–3800 AC Amersfoort bajo las designaciones Norit\_PK1–. 3, Norit\_PK\_2–4 y Norit\_PK\_3–5.

60 En cuanto a estos catalizadores de carbón activo, se trata de gránulos de carbón activo, con una granulometría comprendida entre 1 y 3 mm, entre 2 y 4 mm o bien entre 3 y 5 mm que fueron preparados por activación con vapor de agua. Las siguientes propiedades generales fueron garantizadas por el fabricante: número de iodo 800; adsorción de azul de metileno 11 g/ 100 g; área superficial interior (B.E.T) 875 m<sup>2</sup>/g; densidad a granel 260 kg/m<sup>3</sup>; densidad después del rebobinado 230 kg/m<sup>3</sup>; grado de uniformidad 1,3 – contenido de cenizas 7 % en peso; pH alcalino, humedad (embalado) 2 % en peso.

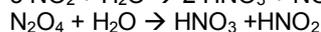
Para los ensayos se utilizaron aparatos analizadores de gases de combustión de la marca Testo. Los aparatos son de nueva generación (construidos en 2009) y fueron verificados y calibrados por el fabricante antes del procedimiento experimental.

5 El desarrollo de la conversión de NOx sobre la superficie del catalizador tiene lugar, según el estado actual de conocimiento, formalmente según las siguientes fórmulas sumatorias de las reacciones exotérmicas o bien endotérmicas:

10 Oxidación



15 Generación de ácido nítrico mediante la adición de agua:

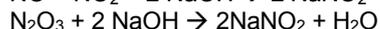


20  $3 \text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{HNO}_3 + 2 \text{NO}$



Neutralización mediante una base

25  $\text{N}_2\text{O}_4 + 2 \text{NaOH} \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$



30 En caso de estar presente: el desarrollo de la conversión de C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>—según C y H<sub>2</sub> sobre la superficie del catalizador. En este caso, el C también puede acumularse temporalmente en el carbón activo y / o compuestos de C y / u otros compuestos.

Sin que deseemos comprometernos con teoría alguna, se considera que:

35 El NOx y O<sub>2</sub> migra hacia el centro activo del catalizador. El NOx se oxida aquí en parte de manera de resultar NO<sub>2</sub> así como también N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

- El NO<sub>2</sub> migra seguidamente desde el centro activo del catalizador y reacciona con
- 40 • NaOH caso de haberlo sobre la envuelta acuosa del grano de catalizador resultando NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y H<sub>2</sub>O.
- La molécula de CO<sub>2</sub>, también se transporta a los poros del grano de catalizador y allí es separado por aporte de energías de enlace o bien es adsorbido en los enlaces C. Debido a las elevadas temperaturas superficiales (superficies específicas) la solución de NaOH, en caso de haberla, que se halla en la envuelta acuosa alrededor del grano, adsorbe la proporción de C de CO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>. También se originan los
- 45 denominados enlaces de carbono.
- La parte C situada en un enlace carbono dentro del agua o con una base, está presente en forma de una suspensión.
- Tiene lugar la producción del C formado y/o de los composiciones de carbono formados en una suspensión con agua o de la base desde el catalizador mediante lavado con agua o base. El C formado o los compuestos de carbono formado se precipitan al cabo de poco tiempo.

Para el lavado del catalizador se utiliza agua sin durezas o bien desalinizada con o sin adición de base (por ejemplo, NaOH).

55 Se considera, sin comprometernos con teoría alguna, que la adsorción de CO<sub>2</sub> tiene lugar por la utilización de la energía térmica, que se genera por la oxidación/neutralización de NOx en forma de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> o bien de NO<sub>2</sub><sup>-</sup>.

60 El reactor utilizado en el ensayo llevado a cabo es de material sintético reforzado con fibras de vidrio, tiene un volumen de aproximadamente 2 m<sup>3</sup> y está lleno con 2 m<sup>3</sup> de un catalizador de carbón activo de tipo Norit\_PK\_2-4.

En una primera fase, se opera la instalación de ensayos con un caudal de aproximadamente 220 m<sup>3</sup>/h con adición de NOx entre 500 y 800 ppm. En total, se cargó el reactor con aproximadamente 8 kg de NOx (aproximadamente 4 de NOx/m<sup>3</sup> catalizador de carbón activo) (Figura 2).

65

Según este test, los gases de combustión fueron refrigerados en un apagador que estaba lleno con una solución de base de NaOH al 15 %, de aproximadamente 300 °C a aproximadamente 60 °C. Con ello, se saturó el gas de combustión, es decir el gas de combustión tenía una humedad relativa del aire de aproximadamente el 100%. Según los ensayos (véanse, las Figuras 2 y 3) la entrega continua de agua de lavado, consistente en una solución de 5 a 30 % de NaOH, sobre el catalizador de carbón activo era de hasta 10 l / Min. El NO<sub>x</sub> y el contenido de CO<sub>2</sub> de los gases de combustión fue medido como se representa en la Figura 1 en cada caso en la entrada y salida del reactor. Las mediciones tuvieron lugar cada 60 segundos y se han representado gráficamente en las Figuras 2 y 3. Las mediciones mostradas en la Figura 2 tuvieron lugar después de saturación del catalizador con NO<sub>x</sub>. La concentración de CO<sub>2</sub> estuvo comprendida entre 4,8 % en volumen y 5,6 % en volumen. En los ensayos (véase, la Figura 3), se comprobó que después de 5 minutos tuvo lugar la depuración de CO<sub>2</sub> en donde el valor de depuración de CO<sub>2</sub> aumentó seguidamente de manera continua hasta 99,5%, sin ser afectado por el incremento ni disminución de los valores de CO<sub>2</sub> en el gas de combustión. El ensayo se desarrolló de manera continua durante aproximadamente 60 minutos. A lo largo de todo este intervalo de tiempo, las bases de combustión tratadas muestran una reducción de NO<sub>x</sub> de aproximadamente 30–40%, como puede verse en la Figura 2. En los ensayos representados en la Figura 3, también había C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> contenido en el gas de combustión y se separó hasta en un 100%.

En estos ensayos (véase, la figura 5a) también se determinó, que la reducción de la concentración del contenido de CO<sub>2</sub>, es decir, la descomposición de CO<sub>2</sub> en el reactor en relación con la reducción de la concentración de NO<sub>x</sub>, es decir, la descomposición de NO<sub>x</sub> en el reactor, en la que los dos valores se expresan como volumen %, representa una relación lineal que corresponde a la ecuación  $y = -0,0314x + 10,113$ , en la que el coeficiente de determinación (R<sup>2</sup>) es igual a 0,9442.

En estos ensayos se determinó un crecimiento del contenido de O<sub>2</sub> entre las mediciones iniciales y las mediciones finales. El crecimiento del contenido de O<sub>2</sub> es predominantemente paralelo a la reducción del contenido de CO<sub>2</sub>.

En todos los ensayos, el agua de lavado egresada del reactor estaba completamente teñida de negro.

Allí, se pudieron detectar tanto sales de neutralización como también carbono/compuestos de carbono. Los estudios realizados por un laboratorio independiente han demostrado que en el caso del carbono/compuestos de carbono se trata de un carbono distinto del presente en el carbón activo. Los ensayos con gas de ensayo de CO<sub>2</sub> radioactivamente marcado han demostrado que el carbono en el agua de lavado procede del CO<sub>2</sub> y por lo tanto, no se trata de partes del catalizador.

Las sales de neutralización así como también los compuestos de carbono/carbono se sedimentaron al cabo de poco tiempo.

Para las series de ensayo representadas en las Figuras 4 y 5, en lugar de hidróxido de sodio se empleó agua para la saturación de los gases de escape así como también para el lavado del catalizador. En este caso, también se ha encontrado que los NO<sub>x</sub> y CO<sub>2</sub> (Figura 4) o bien el NO<sub>x</sub>, CO<sub>2</sub> y C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> (Figura 5) han sido removidos de los gases de combustión. También se ha encontrado que la conversión de CO<sub>2</sub>, en el caso en que se utilizó agua en lugar de base, no era tan eficiente. También en estos ensayos se ha comprobado un incremento del contenido de O<sub>2</sub> entre las mediciones iniciales y las mediciones terminales.

Los cuatro resultados experimentales representados gráficamente muestran que tanto los NO<sub>x</sub> como también el CO<sub>2</sub> o bien C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> se redujeron. Los ensayos también han demostrado que aumenta el contenido de O<sub>2</sub>.

Los ensayos (Figura 3), que se llevaron a cabo en conexión con esta invención han demostrado que debe estar presente cierto grado de saturación del catalizador de carbono activado con NO<sub>x</sub>, antes de que empiece la separación del CO<sub>2</sub>.

## Serie de ensayos 2

La segunda disposición de ensayo, ilustrada en la Figura 6 para ilustrar la invención, difiere de la primera disposición de ensayos en el hecho de que el gas de ensayos procedente del apagador 118 se introduce primero en un reactor preliminar 126 que está lleno con un catalizador 128 y seguidamente es conducido al reactor 110.

En el caso de este catalizador 128 del reactor preliminar 126, se trata de un catalizador de carbón de la Firma NORIT Nederland BV Postbys 105 NL–3800 AC Amersfoort que se encuentra disponible bajo las designaciones Norit\_RST–3. En este caso, se trata de un granulado de carbón activo extruido, con una granulometría de 3 mm. Las características generales siguientes están garantizadas por el fabricante: absorción de butano a p/p0 = 0,1: 24 g por 100 g, área de superficie interna (BET) 1.200 m<sup>2</sup>/g, densidad a granel 400 kg/m<sup>3</sup>, dureza (Ball–Pan Hardness) 98, humedad (embalado) 5% en peso, tiempo de descomposición máximo: 15 min, mínimo 8 min.

- Como se mencionó, la diferencia principal entre ambas disposiciones de ensayo es que en la segunda disposición de ensayo se utiliza un reactor preliminar 126. Este reactor preliminar 126 se carga, sin la adición de agua ni base, con los gases de combustión del apagador 118. El catalizador 128 en el reactor preliminar 126 trabaja por lo tanto en principio “seco”; mientras que el catalizador en el reactor preliminar 110 trabaja “mojado”. El catalizador 128 en el reactor preliminar 126 se mantiene “seco”, ya que la temperatura de los gases de combustión en dicho reactor preliminar sólo cambia de manera insignificante; tampoco tiene lugar una condensación significativa del vapor de agua contenida en los gases de combustión.
- Sin embargo, también es posible, y tal vez sea más sencillo enfriar el gas de ensayos (por ejemplo, con un intercambiador de calor) y seguidamente introducirlo en el reactor preliminar 126. Seguidamente, se conduce el gas en el apagador 118 y desde allí al interior del reactor 110.
- Los resultados representados en las Figuras 7 y 8 proceden de ensayos en los que en el apagador se utilizó exclusivamente agua y en el reactor se utilizó exclusivamente una solución de NaOH al 5 %.
- Los resultados representados en las Figuras 9 y 10 proceden de ensayos en los que en el apagador y en el reactor se utilizó exclusivamente agua.
- En los ensayos de las Figuras 7 y 9, no había  $C_xH_y$  contenido en los gases de combustión. En las Figuras 8 y 10, se trabajó con gases de combustión que contenían entre 10 y 300 ppm de  $C_xH_y$ .
- Como puede observarse en las Figuras 7 a 10, se descompuso  $NO_x$  hasta un 100%. Solamente en los ensayos representados en la Figura 10 permanecen unos pocos ppm de  $NO_x$  en los gases de combustión. En todos los otros ensayos, el  $NO_x$  presenta en los gases de combustión tratados es igual a 0.
- Los ensayos de la Figura 8 muestran que también se descompusieron  $CO_2$  y  $C_xH_y$  por completo. En la Figura 7, puede observarse que el  $CO_2$  después de unos pocos minutos decae de manera continua y que al final del ensayo tiende a cero.
- Los resultados de las Figuras 9 y 10 muestran que cuando se utiliza solamente agua, la descomposición de  $NO_x$  así como también de  $C_xH_y$  es casi completa, pero que sin embargo la descomposición de  $CO_2$  tiene lugar hasta solamente un 20–30 %.
- Los resultados de la figura 11 muestran que en el reactor preliminar 126, que se ejecuta en seco,  $NO_x$  se convierte totalmente, pero el  $CO_2$  no cambia en absoluto. Este reactor preliminar se corresponde aproximadamente con el reactor del documento CN 101 564 640 y se determinó que en el catalizador de carbón activo no se descompone  $CO_2$  en condiciones “secas” en el reactor preliminar. Asimismo, es evidente que en el procedimiento tal como se divulga en el documento CN 101 564 640 tampoco se descompuso  $CO_2$ . Por lo tanto, una descomposición de  $CO_2$  tiene lugar, tal como muestran los ensayos, solo en un catalizador “mojado”, es decir, en un catalizador impregnado con agua o con una solución acuosa.
- La reacción, que tiene lugar en un catalizador “mojado” es, por lo tanto, distinta a la que tiene lugar en el catalizador del documento CN 101 564 640, puesto que el catalizador se utiliza en otras condiciones.
- La comparación entre los ensayos con un reactor y los ensayos con dos reactores muestra que la descomposición de los materiales nocivos con dos reactores y con la utilización de una base para lavar casi completamente el catalizador de carbón activo en dos reactores. En las configuraciones, el contenido de sustancias nocivas se reduce claramente.
- En los ensayos de prueba realizados en una planta incineradora de lodos residuales con unos valores de gas de humo típicos comprendidos entre aproximadamente el 10 y el 12 por ciento de  $CO_2$ , aproximadamente entre el 8 y el 10 por ciento de  $O_2$ , y aproximadamente entre 50 y 200 ppm de  $NO_x$ , es posible confirmar las siguientes características para la conversión de  $NO_x$  y con la conversión paralela de  $CO_2$ .
- Para la composición de gas de humo mencionada anteriormente, se determinó que en el caso de menos de aproximadamente 50 ppm  $NO_x$  la separación de  $CO_2$  desciende y por encima de este valor la separación de  $CO_2$  aumenta. Al mismo tiempo, se constató que en el caso de estas concentraciones se cambia aproximadamente el 100 por ciento de la introducción de  $NO_x$  y la salida de  $NO_x$  es de este modo prácticamente nula. En el caso de valores más elevados, la conversión del  $NO_x$  deja de ser completa y aumenta la concentración de  $NO_x$  en la salida del reactor. Este umbral más superior a partir del cual el  $NO_x$  no se transformó completamente (fue necesario para la separación de  $CO_2$ ) ascendió en el ensayo mencionado anteriormente a aproximadamente 75 ppm.
- En el caso de concentraciones extremadamente elevadas de  $NO_x$ , proporcionales a la concentración inicial de  $CO_2$ , la separación de  $CO_2$  se detiene completamente o se reduce mucho.

En el caso de estos valores en las concentraciones de  $\text{NO}_x$  se ha demostrado que es razonable someter a los gases de combustión a un tratamiento previo en un reactor con un carbón activo seco.

5 Los ensayos mencionados anteriormente fueron corroborados por un laboratorio independiente internacional. Un balance de carbono ha confirmado la conversión de  $\text{CO}_2$  en C y  $\text{O}_2$ .

**Listado de números de referencia**

- 110 Reactor
- 112 Parte inferior
- 114 Parte superior
- 116 Soplante
- 118 Apagador
- 120 Separador de gotas
- 122 Recipiente de reserva
- 124 Aparato de medición
- 126 Reactor preliminar
- 128 Catalizador del reactor preliminar
- 130 Catalizador del reactor
- 132 Aparato de medición
- 134 Chimenea
- 136 Recipiente de reserva
- 138 Bomba
- 140 Aparato de medición
- 142 Reserva de agua
- 144 Recipiente de reserva
- 146 Bomba
- 148 Bomba
- 150 Rociador
- 152 Cuerpo de relleno
- 154 Recipiente
- 156 Aparato de medición
- 158 Bomba
- 160 Aparato de medición

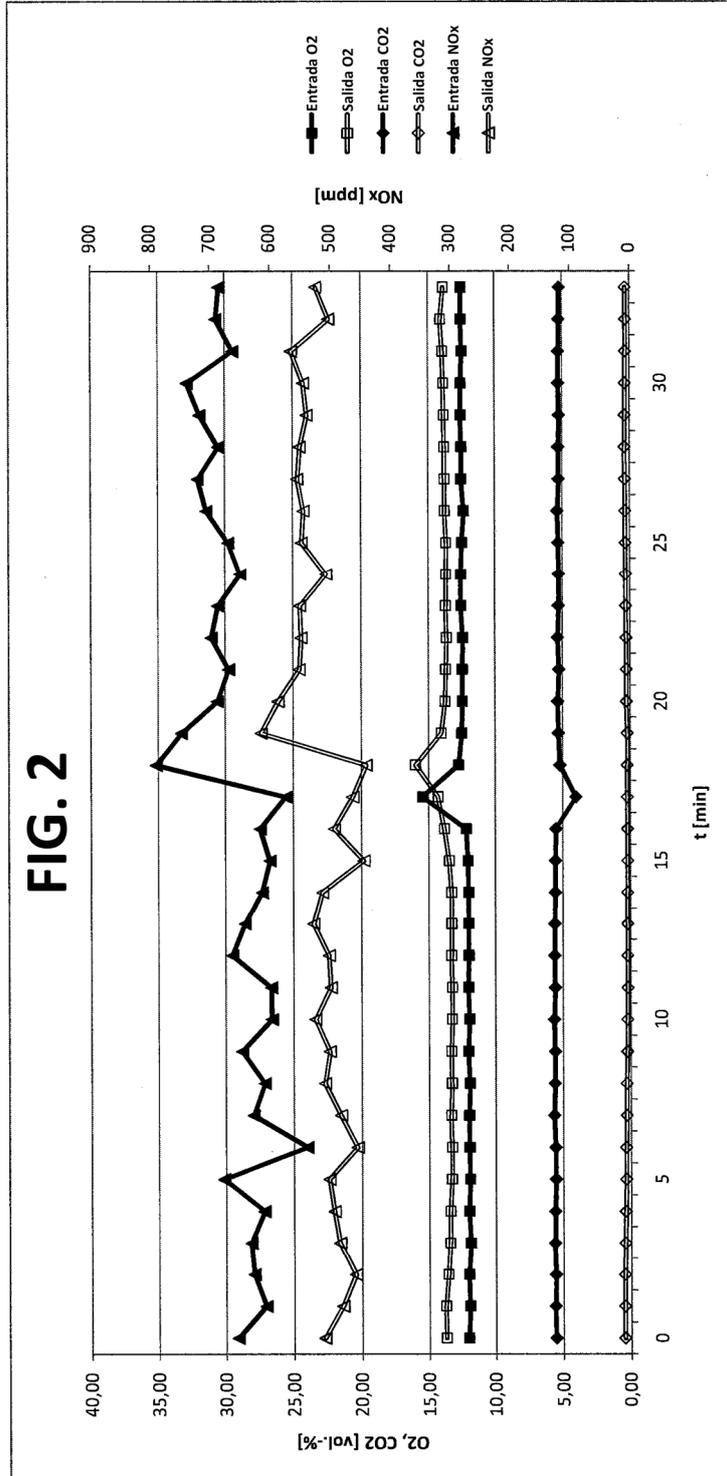
## REIVINDICACIONES

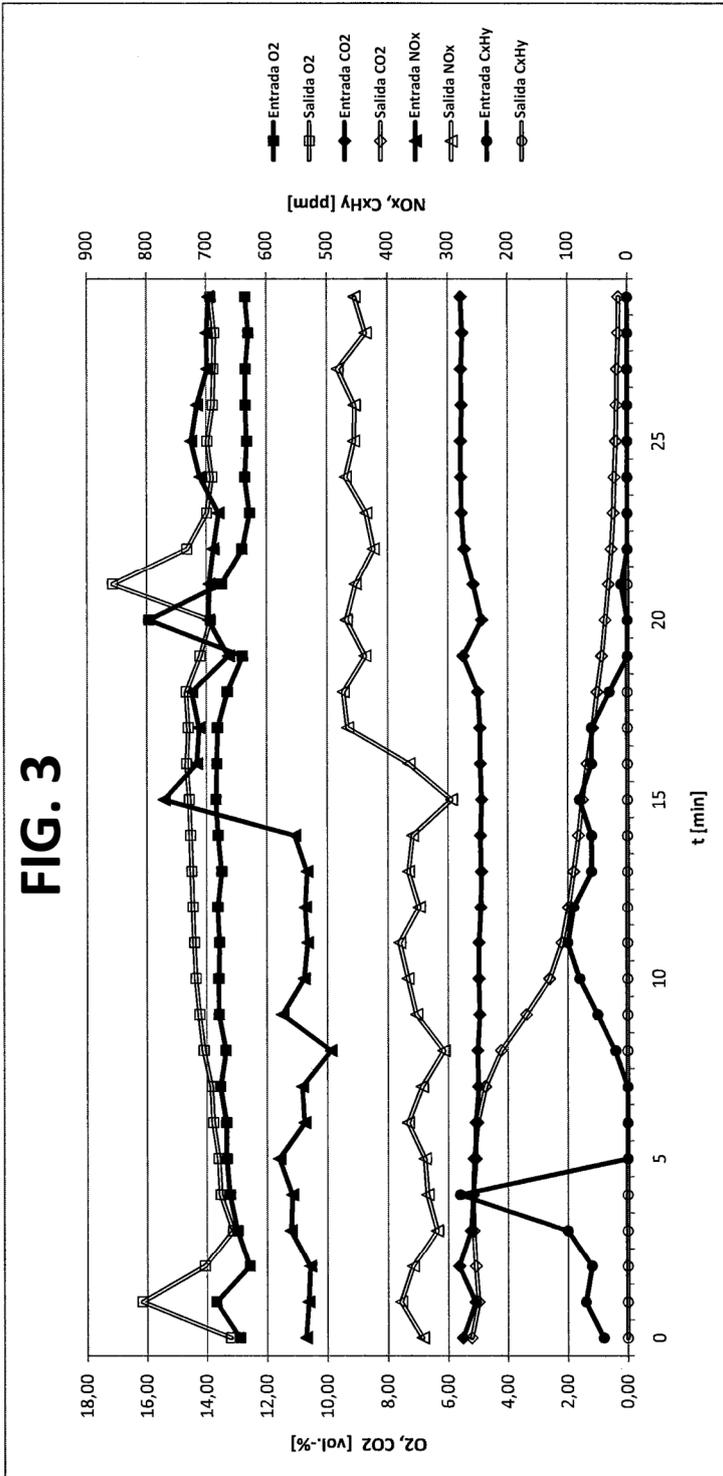
- 5 1. Procedimiento para la remoción catalítica de dióxido de carbono y  $\text{NO}_x$  a partir de los gases de combustión en un reactor relleno con un catalizador de carbono activo, en el que el procedimiento está caracterizado por que comprende las etapas siguientes:
- a. saturación del catalizador con agua,
  - b. saturación o saturación parcial de los gases de combustión con agua,
  - c. introducción de los gases de combustión en el reactor,
  - 10 d. conversión catalítica de  $\text{NO}_x$  en  $\text{NO}_2^-$  /  $\text{NO}_3^-$  y en paralelo, con ello, conversión catalítica en el mismo catalizador de  $\text{CO}_2$  en carbono y  $\text{O}_2$ ,
  - e. lavado continuo del catalizador de carbón activo con agua y extracción del carbono en forma sólida, así como de  $\text{NO}_2^-$  /  $\text{NO}_3^-$  disuelto en agua.
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que tiene lugar una saturación o saturación parcial del catalizador de carbón activo con  $\text{NO}_x$  mediante de 0,1 a 0,3 kg de  $\text{NO}_x/\text{m}^3$  de catalizador de carbón activo, antes de que los gases de combustión sean conducidos al reactor.
- 20 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que  $\text{C}_x\text{H}_y$  se remueve de los gases de combustión al mismo tiempo que  $\text{CO}_2$  y  $\text{NO}_x$ .
- 25 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el catalizador de carbón activo son gránulos de carbón activo con una granulometría comprendida entre 1 y 3 mm; entre 2 y 4 mm o entre 3 y 5 mm que fueron preparados por activación con vapor y presenta las siguientes propiedades generales: número de iodo 800; adsorción de azul de metileno 11 g/100 g; área superficial interior (B.E.T) 875  $\text{m}^2/\text{g}$ ; densidad a granel 260  $\text{kg}/\text{m}^3$ ; densidad después del rebobinado 230  $\text{kg}/\text{m}^3$ ; grado de uniformidad 1,3 – contenido de cenizas 7% en peso; pH alcalino, humedad (embalado) 2% en peso.
- 30 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que antes de la etapa b) los gases de combustión son conducidos a un reactor preliminar, que contiene un segundo catalizador y seguidamente, en la etapa b) son saturados o parcialmente saturados con agua.
- 35 6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por que el segundo catalizador son gránulos de carbón activo extruido con una granulometría de 3 mm con las características generales siguientes: absorción de butano a p/p0 = 0,1: 24 g por 100 g, área superficial interior (B.E.T) 1.200  $\text{m}^2/\text{g}$ , densidad a granel 400  $\text{kg}/\text{m}^3$ , dureza (Ball–Pan Hardness) 98, humedad (embalado) 5 % en peso, tiempo de descomposición máximo: 15 min, mín. 8 min.
- 40 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que después de la etapa b) los gases de combustión son conducidos a un reactor preliminar, que contiene un segundo catalizador y seguidamente, en la etapa b) se introducen en el reactor.
- 45 8. Procedimiento según la reivindicación 5, 6 o 7, caracterizado por que el segundo catalizador se utiliza en estado seco en el reactor preliminar.
- 50 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que al agua en las etapas a), b) y/o e) se le añade:
- una base  $\text{M}^{n+}(\text{OH}^-)_n$ , siendo M seleccionado de entre los grupos que consisten en metales alcalinos y metales alcalino térreos, y n siendo 1, 2 o 3 y / o
  - un agente tensioactivo iónico, aniónico, anfótero o no iónico,
- o mezclas de los mismos.
- 55 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que los gases de combustión contienen entre 100 y 1.500 ppm de  $\text{NO}_x$  y entre el 0,3 y el 15 % en volumen de  $\text{CO}_2$ .
- 60 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 3 a 10, caracterizado por que los gases de combustión contienen entre 0 y 700 ppm de  $\text{C}_x\text{H}_y$ .
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la temperatura de entrada de los gases de combustión en el reactor está comprendida entre la temperatura ambiente y 150 °C.
- 65 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el contenido de oxígeno de los gases de combustión es de por lo menos el 5 % en volumen, preferentemente de por lo menos el 8 % en

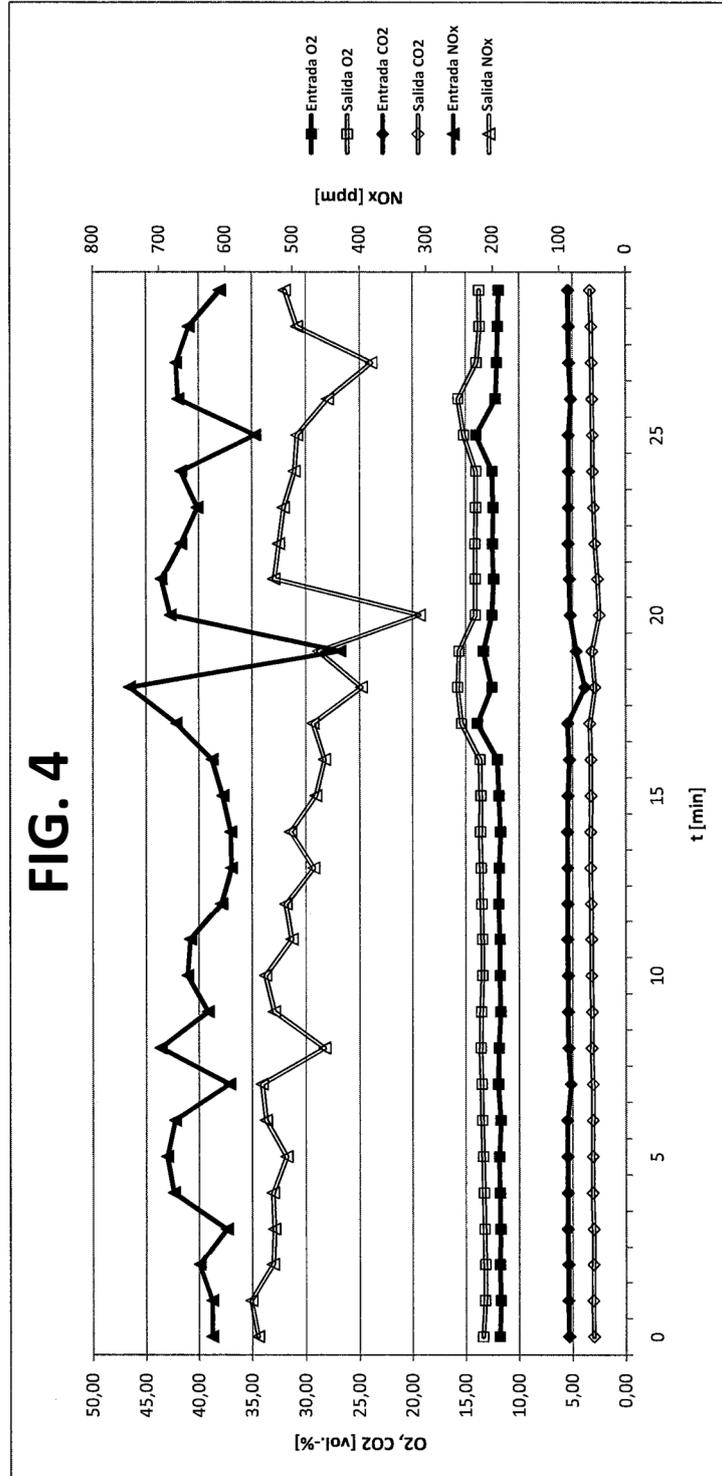
volumen, más preferentemente de por lo menos el 10 % en volumen, y en particular de por lo menos el 12 % en volumen.

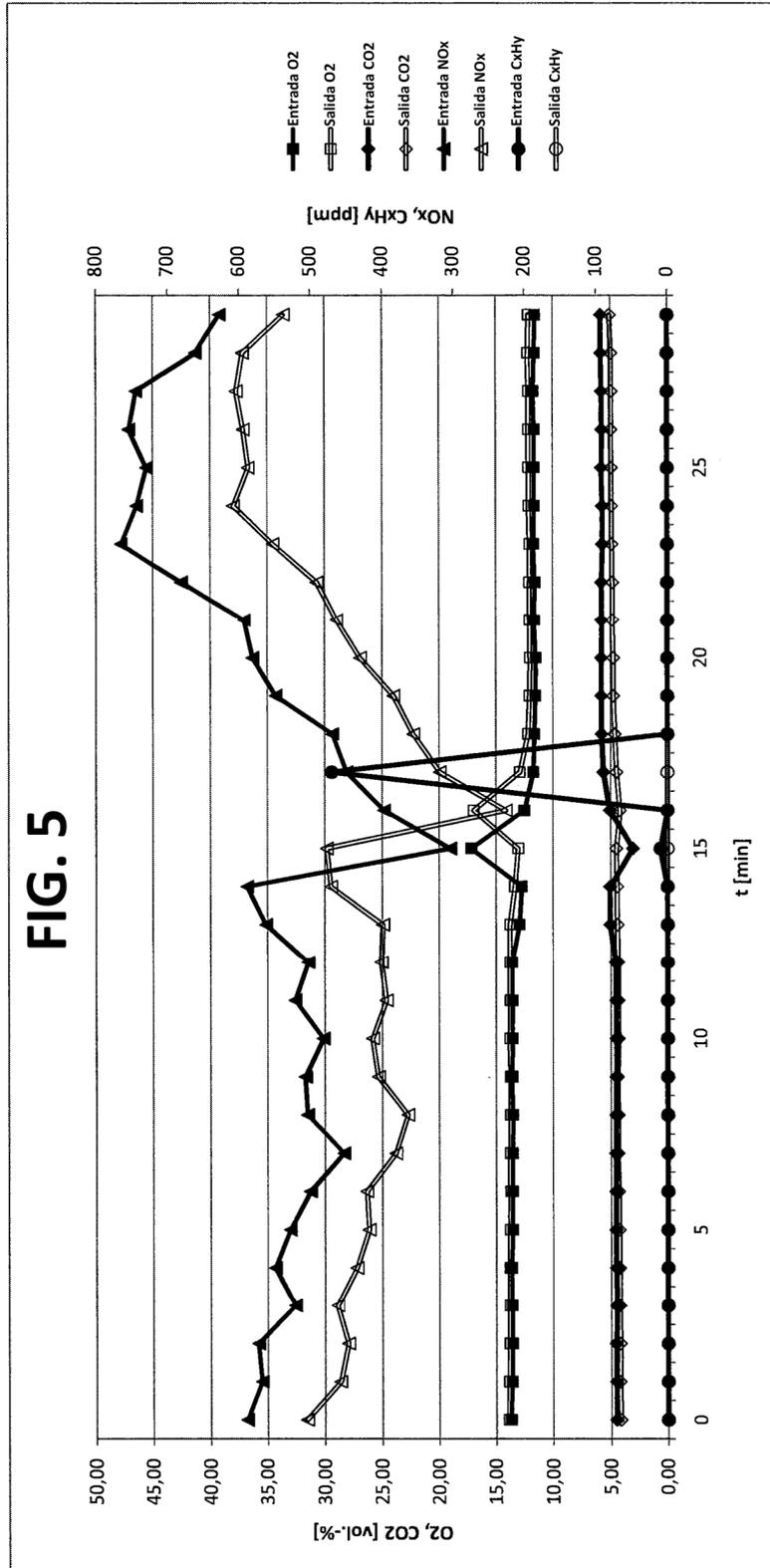
- 5 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que se libera O<sub>2</sub> durante el procedimiento.

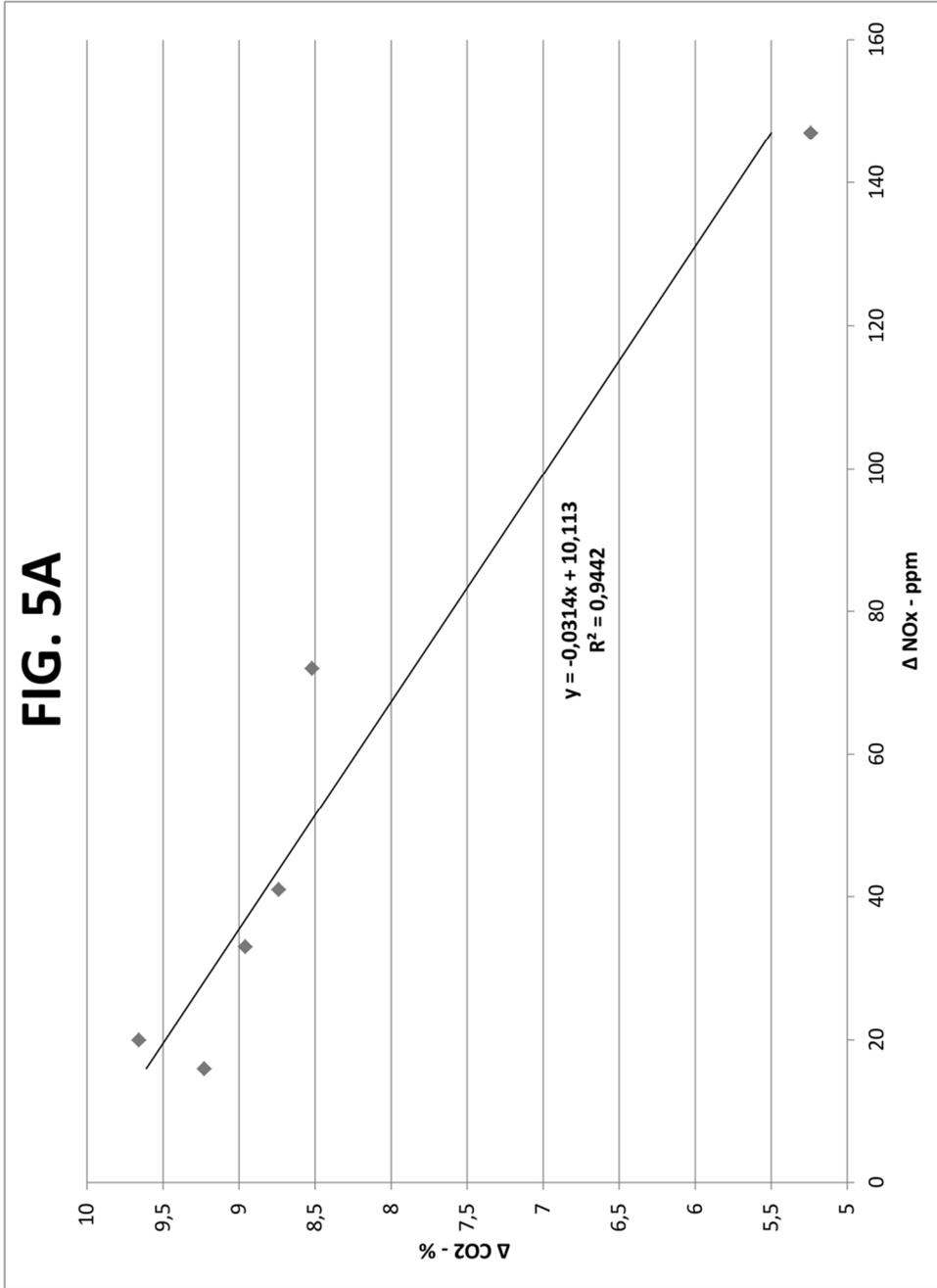


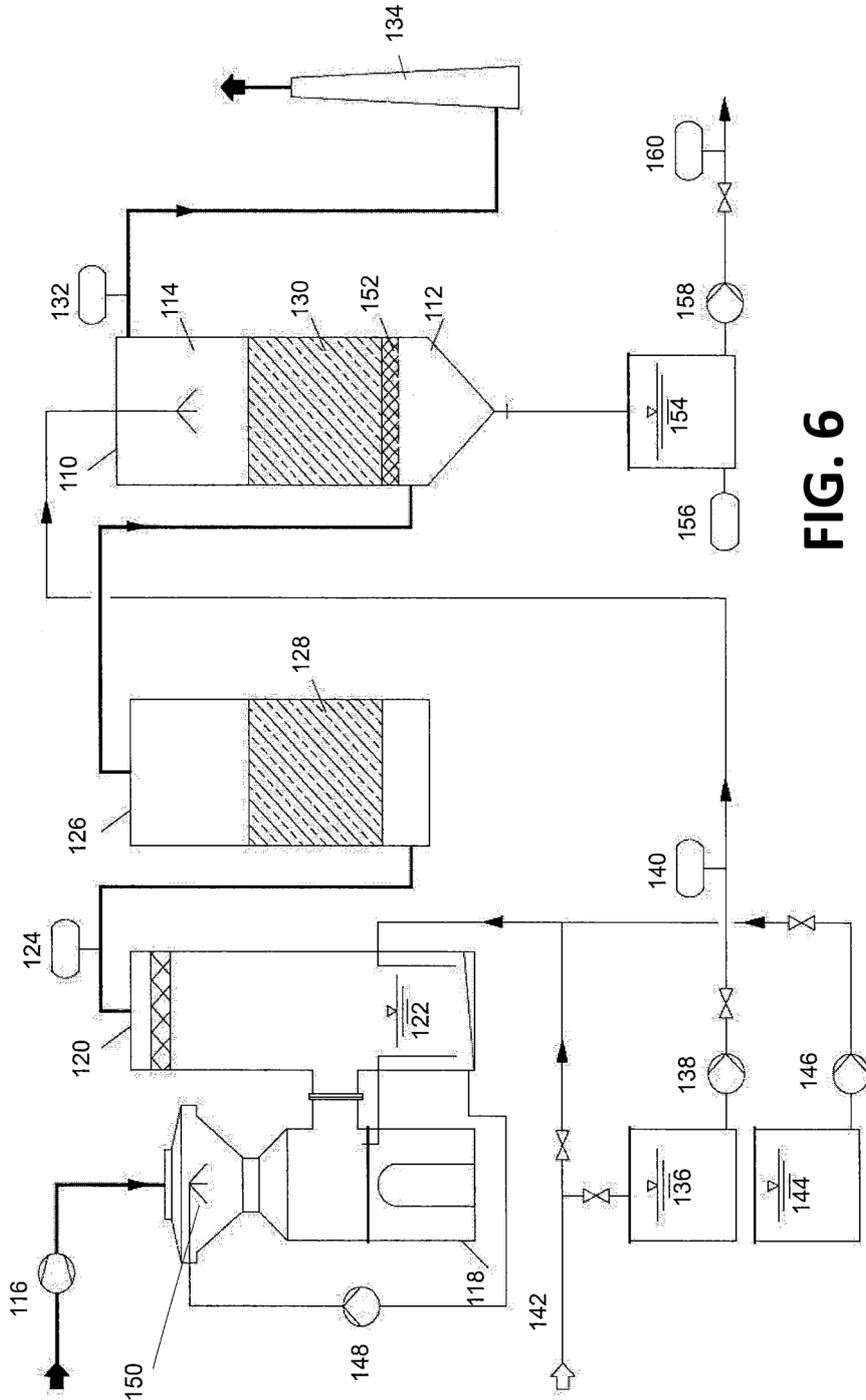












**FIG. 6**

