

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 675 285**

51 Int. Cl.:

B01D 53/86 (2006.01)

B01D 53/50 (2006.01)

B01J 23/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.06.2015 PCT/JP2015/067447**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.05.2016 WO16072109**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.06.2015 E 15783948 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.05.2018 EP 3031514**

54 Título: **Sistema de tratamiento de gases de escape y método de tratamiento**

30 Prioridad:

07.11.2014 JP 2014227579

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

10.07.2018

73 Titular/es:

**MITSUBISHI HITACHI POWER SYSTEMS, LTD.
(100.0%)
3-1, Minatomirai 3-chome, Nishi-ku,
Yokohama 220-8401, JP**

72 Inventor/es:

**MASUDA, TOMOTSUGU;
MIYOSHI, TAKAHITO y
HIGASHINO, KOJI**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 675 285 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

Sistema de tratamiento de gases de escape y método de tratamiento

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un sistema de tratamiento de gases de escape y a un método de tratamiento de gases de escape, y más específicamente, se refiere a un sistema de tratamiento de gases de escape y a un método de tratamiento de gases de escape para tratar gases de escape de combustión, incluyendo trióxido de azufre generado en plantas de generación de energía a carbón o plantas de generación de energía de combustibles de baja calidad.

Antecedentes de la técnica

15 En los últimos años, un sistema de tratamiento de gases de escape y un método de tratamiento de gases de escape que tratan gases de escape de combustión quemados en diversos tipos de hornos para plantas de generación de energía tales como plantas de generación de energía a carbón y plantas de generación de energía de combustibles de baja calidad ha sido deseado fuertemente con el fin de evitar la contaminación del aire. Dichos gases de escape contienen óxidos de nitrógeno (NO_x) y una gran cantidad de óxidos de azufre (SO_x), y, con el fin de tratarlos, un aparato de desnitrificación, un precipitador, un aparato de desulfuración, y similares se instalan en las plantas. Sin embargo, entre los SO_x, los trióxidos de azufre (SO₃) son corrosivos y son un factor que inhibe el funcionamiento estable y el funcionamiento a largo plazo de las plantas de generación de energía.

25 Para un método de tratamiento de dicho SO₃, se conoce un método en el que el amonio (NH₃) se carga en un gas de escape de combustión como un reductor, luego el gas de escape de combustión se pone en contacto con un catalizador de desnitrificación constituido por rutenio (Ru) que se lleva sobre titania (TiO₂), y de ese modo NO_x se reduce y la generación de SO₃ en los gases de escape de combustión se evita mediante una reacción expresada por la siguiente expresión (1) (literatura de patente 1). Además, se conoce otro método, en el que la tasa de reducción de SO₃ se mejora mediante el uso de dicho catalizador de desnitrificación producido en una forma en la que el Ru se lleva sobre un portador constituido por dos de titania, sílice (SiO₂), y óxido de tungsteno (WO₃) y el restante está recubierto como una material base (literatura de patente 2).

[Fórmula química 1]



Sin embargo, incluso en los casos a modo de ejemplo enumerados en las literaturas de patente 1 y 2, la reacción de oxidación expresada por la siguiente expresión (2) predominantemente progresa durante el tratamiento de los gases de escape de combustión, y por lo tanto la concentración de SO₃ puede aumentar. Además, se pueden producir así fallos dentro del sistema y es necesario detener el funcionamiento de la planta cada vez que se produce dicho fallo, y por lo tanto, se pueden ver afectados el funcionamiento estable, el funcionamiento a largo plazo y similares de la planta.

45 La literatura de patentes 3 divulga un sistema y un método para eliminar óxido de nitrógeno y trióxido de azufre del gas de escape usando un catalizador, en el que un catalizador reductor de trióxido de azufre en el lado aguas arriba y un catalizador de desnitrificación en el lado aguas abajo están dispuestos en serie con respecto a la dirección de flujo de los gases de escape. En una realización preferente, el catalizador de desnitrificación comprende un portador que contiene titania, y al menos un metal seleccionado de entre Mo, W y V soportado sobre dicho portador.

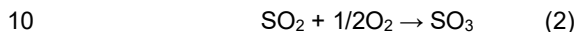
50 La literatura de patentes 4 divulga un método para eliminar selectivamente óxidos de nitrógeno del gas de escape, comprendiendo el método poner en contacto el gas de escape con amoníaco en presencia de un catalizador que comprende 30 a 99 % en peso de al menos un óxido catalítico seleccionado de entre un óxido binario que comprende titanio y silicio y un óxido ternario que comprende Ti, Zr y Si, y 1 a 70 % en peso de un óxido catalítico que comprende al menos un elemento seleccionado de entre el grupo que consiste en V, W, Mo, U, Cu, Fe, Cr, Mn y Ce.

55 La literatura de patentes 5 divulga un método para eliminar compuestos de arsénico adsorbidos en un catalizador de desnitrificación, comprendiendo el método tratar térmicamente el catalizador de desnitrificación en una atmósfera reductora mientras se expone el catalizador a compuestos hidrocarburos excepto el metano y compuestos de carbono que contienen oxígeno. El catalizador de desnitrificación comprende un portador de dióxido de titanio, y tiene un óxido de metal de transición tal como V₂O₅, WO₃ o MoO₃ soportado sobre él mismo como el componente activo.

60 La literatura de patentes 6 divulga un método para eliminar óxidos de nitrógeno del gas de escape usando un catalizador a base de dióxido de titanio, comprendiendo el método añadir un alcohol al gas de escape antes de pasarlo sobre el catalizador, y posteriormente pasar el gas de escape sobre el catalizador a una temperatura de 150 a 550 °C. En una realización preferente, el catalizador comprende además uno o más elementos seleccionados de

entre el grupo que consiste en V, W, Mo, Fe, Ni, Co, Cu, Cr y Zr.

La literatura de patentes 7 divulga un sistema y un método para eliminar óxido de nitrógeno y trióxido de azufre del gas de escape usando un catalizador, comprendiendo el sistema un catalizador de tratamiento de gases de escape que comprende un portador que está formado por óxido de titanía-tungsteno, titanía-sílice o titanía-sílice-óxido de tungsteno y que lleva rutenio, y un sustrato que está recubierto con el portador. En una realización preferente, el sustrato está formado por un catalizador de desnitrificación a base de titanía-óxido de tungsteno.
[Fórmula química 2]



LISTA DE CITAS

Literatura de patentes

- 15 [Literatura de patente 1] documento JP 3495591
 [Literatura de patente 2] documento JP 4813830
 [Literatura de patente 3] documento EP 1 452 222 A1
 [Literatura de patente 4] documento US 4.221.768 A
 20 [Literatura de patente 5] documento US 2014/018231 A1
 [Literatura de patente 6] documento EP 0 534 087 A1
 [Literatura de patente 7] documento US 2006/083671 A1

Sumario de la invención

25 Problema técnico

Bajo estas circunstancias, un objetivo de la presente invención es proporcionar un sistema de tratamiento de gases de escape y un método de tratamiento de gases de escape que reduce los costos de tratamiento, reduce el NO_x contenido en un gas de escape de combustión en una atmósfera de oxígeno, y reduce la concentración de SO₃ en comparación con la disponible convencionalmente, y por tanto, permite el funcionamiento estable a largo plazo de una planta. La invención está definida por las reivindicaciones.

35 Solución al problema

En un primer aspecto, la presente invención se refiere por tanto a un sistema de tratamiento de gases de escape para eliminar NO_x y SO₃ de un gas de escape de combustión que incluye NO_x y SO₃, incluyendo el sistema:

- 40 un primer dispositivo de adición que está configurado para añadir NH₃ al gas de escape de combustión;
 un segundo dispositivo de adición que está configurado para añadir un hidrocarburo olefínico 3C-5C (hidrocarburo insaturado) al gas de escape de combustión; y
 un aparato de desnitrificación y reducción de SO₃ que está configurado para realizar simultáneamente la desnitrificación de NO_x y la reducción de SO₃ en el gas de escape de combustión, y que está además configurado para reducir SO₃ a SO₂ en presencia del hidrocarburo olefínico,
 45 en el que dicho segundo dispositivo de adición está instalado cerca del primer dispositivo de adición, y en el que dicho aparato de desnitrificación y reducción de SO₃ está situado aguas abajo del primer dispositivo de adición y aguas abajo del segundo dispositivo de adición y contiene un catalizador que no incluye un metal noble.

50 Obsérvese que en las descripciones dadas en el presente documento y en las reivindicaciones, el término "y/o" se usa, de conformidad con la norma JIS Z 8301, para expresar colectivamente una combinación de dos términos usados en paralelo entre sí y cualquiera de los dos términos, es decir, para expresar colectivamente los tres posibles significados que pueden expresarse mediante los dos términos.

55 Además, el segundo aditivo puede ser un hidrocarburo olefínico que tiene una estructura alílica, y se prefiere C₃H₆ como el hidrocarburo olefínico.

Además, se prefiere que la carga del C₃H₆ sea de 0,1 a 2,0 en una relación molar de C₃H₆/SO₃.

60 El catalizador puede incluir un óxido, un óxido mixto, o un óxido complejo seleccionado de entre el grupo que consiste en TiO₂, TiO₂-SiO₂, TiO₂-ZrO₂, y TiO₂-CeO₂ como portador. Se prefiere que SiO₂ en el óxido complejo de TiO₂-SiO₂ esté contenido en un intervalo de 5 % a 60 % en una relación de porcentaje de SiO₂/(TiO₂ + SiO₂).

65 El sistema de tratamiento de gases de escape puede incluir además un precalentador de aire que está dispuesto en un lado de la corriente posterior del aparato de desnitrificación y reducción de SO₃ y que está configurado para recuperar calor del gas de escape de combustión; un precipitador eléctrico que está dispuesto en un lado de la

corriente posterior del precalentador de aire y que está configurado para recoger polvo del gas de escape de combustión; y un aparato de desnitrificación que está dispuesto en un lado de la corriente posterior del precipitador eléctrico y que está configurado para absorber y eliminar el SO_2 que queda en el gas de escape de combustión o que se obtiene mediante la reducción de SO_3 al poner en contacto el SO_2 con la suspensión formada a partir de carbonato de calcio.

En el sistema de tratamiento de gases de escape, el gas de escape de combustión puede ser un gas de escape de una planta de generación de energía de combustible de baja calidad, y el sistema puede incluir además un tercer dispositivo de adición que está dispuesto en un lado de la corriente frontal del precipitador eléctrico y que está configurado para añadir adicionalmente NH_3 y/o CaCO_3 al gas de escape de combustión incluyendo SO_3 que sobra en él como un tercer aditivo.

En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un método de tratamiento de gases de escape para eliminar NO_x y SO_3 de un gas de escape de combustión que incluye NO_x y SO_3 , incluyendo el método una etapa de desnitrificación y reducción de SO_3 de realizar simultáneamente la desnitrificación de NO_x y la reducción de SO_3 en el gas de escape de combustión mediante la adición de NH_3 que es un primer aditivo y un segundo aditivo que es un hidrocarburo olefínico 3C-5C (hidrocarburo insaturado) al gas de escape de la combustión antes de poner en contacto el gas de escape de combustión con un catalizador que no incluye un metal noble.

Efectos ventajosos de la invención

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un sistema de tratamiento de gases de escape y un método de tratamiento de gases de escape, que permiten el funcionamiento estable a largo plazo de una planta mediante la reducción de NO_x en un gas de escape de combustión y la reducción de la concentración de SO_3 más en comparación con la disponible convencionalmente.

Breve descripción de los dibujos

[Fig. 1] La Fig. 1 es un diagrama esquemático que muestra una primera realización del sistema de tratamiento de gases de escape y el método de tratamiento de gases de escape de acuerdo con la presente invención.

[Fig. 2] La Fig. 2 es un diagrama esquemático que muestra una segunda realización del sistema de tratamiento de gases de escape y el método de tratamiento de gases de escape de acuerdo con la presente invención.

[Fig. 3] La Fig. 3 es una vista que muestra un efecto de desnitrificación y un efecto para reducir SO_3 a SO_2 con un reductor de SO_3 ($\text{C}_3\text{H}_6/\text{SO}_3 = 2$) mediante una simulación de una máquina real para el Ejemplo 1 del sistema de tratamiento de gases de escape y el método de tratamiento de gases de escape de acuerdo con la presente invención.

[Fig. 4] La Fig. 4 es una vista que muestra el tiempo de funcionamiento continuo de un precalentador de aire (PA) mediante una simulación de una máquina real para diferentes niveles de concentración de SO_3 en un gas de escape de combustión para el Ejemplo 1 del sistema de tratamiento de gases de escape y el método de tratamiento de gases de escape de acuerdo con la presente invención.

[Fig. 5] La Fig. 5 es una vista que muestra un efecto de desnitrificación y un efecto para reducir SO_3 a SO_2 con un reductor de SO_3 ($\text{C}_3\text{H}_6/\text{SO}_3 = 2$) mediante una simulación de una máquina real para el Ejemplo 2 del sistema de tratamiento de gases de escape y el método de tratamiento de gases de escape de acuerdo con la presente invención.

[Fig. 6] La Fig. 6 es una vista que muestra el tiempo de funcionamiento continuo de un precipitador eléctrico (PE) mediante una simulación de una máquina real para diferentes niveles de concentración de SO_3 en un gas de escape de combustión para el Ejemplo 1 del sistema de tratamiento de gases de escape y el método de tratamiento de gases de escape de acuerdo con la presente invención.

[Fig. 7] La Fig. 7 es una vista que muestra un efecto de desnitrificación y un efecto para reducir SO_3 a SO_2 con un reductor de SO_3 ($\text{C}_3\text{H}_6/\text{SO}_3 = 0,5$) mediante una simulación de una máquina real para el Ejemplo 3 del sistema de tratamiento de gases de escape y el método de tratamiento de gases de escape de acuerdo con la presente invención.

[Fig. 8] La Fig. 8 es una vista que muestra un efecto de desnitrificación y un efecto para reducir SO_3 a SO_2 con un reductor de SO_3 ($\text{C}_3\text{H}_6/\text{SO}_3 = 0,9$) mediante una simulación de una máquina real para el Ejemplo 3 del sistema de tratamiento de gases de escape y el método de tratamiento de gases de escape de acuerdo con la presente invención.

[Fig. 9] La Fig. 9 es una vista que muestra un efecto de desnitrificación y un efecto para reducir SO_3 a SO_2 con un reductor de SO_3 ($\text{C}_3\text{H}_6/\text{SO}_3 = 2$) mediante una simulación de una máquina real para el Ejemplo 4 del sistema de tratamiento de gases de escape y el método de tratamiento de gases de escape de acuerdo con la presente invención.

[Fig. 10] La Fig. 10 es una vista que muestra una relación entre una composición de catalizador y la velocidad de oxidación de SO_2 en SO_3 para el Ejemplo 4 del sistema de tratamiento de gases de escape y el método de tratamiento de gases de escape de acuerdo con la presente invención.

[Fig. 11] La Fig. 11 es una vista que muestra un efecto para reducir SO_3 a SO_2 con un reductor de SO_3 ($\text{C}_3\text{H}_6/\text{SO}_3 = 2$) mediante una simulación de una máquina real para el Ejemplo 5 del sistema de tratamiento de gases de escape y el método de tratamiento de gases de escape de acuerdo con la presente invención.

[Fig. 12] La Fig. 12(a) es una vista que muestra una relación de aumento de la relación de caída de presión en una máquina real convencional para el Ejemplo 6 del sistema de tratamiento de gases de escape y el método de tratamiento de gases de escape de acuerdo con la presente invención, y la Fig. 12 (b) es una vista que muestra la concentración de SO₃ y la concentración de NH₃ filtrado en una máquina real convencional.

[Fig. 13] La Fig. 13(a) es una vista que muestra una relación de aumento de la relación de caída de presión supuesta cuando se usa un reductor de SO₃ en una máquina real convencional para el Ejemplo 6 del sistema de tratamiento de gases de escape y el método de tratamiento de gases de escape de acuerdo con la presente invención, y la Fig. 13(b) es una vista que muestra una concentración de SO₃ supuesta y una concentración supuesta de NH₃ filtrado cuando se usa un reductor de SO₃ en una máquina real.

[Fig. 14] La Fig. 14 es una vista que muestra la variación de la concentración de SO₃ en un gas de escape de combustión para el Ejemplo 7 del sistema de tratamiento de gases de escape y el método de tratamiento de gases de escape de acuerdo con la presente invención.

[Fig. 15] La Fig. 15 es una vista que muestra una relación de reducción de SO₃ obtenido cuando se usa un reductor de SO₃ para el Ejemplo 8 del sistema de tratamiento de gases de escape y el método de tratamiento de gases de escape de acuerdo con la presente invención.

[Fig. 16] La Fig. 16 es una vista que muestra una relación entre la energía de activación de la descomposición del reductor de SO₃ y la constante de velocidad de reducción de SO₃ para el Ejemplo 8 del sistema de tratamiento de gases de escape y el método de tratamiento de gases de escape de acuerdo con la presente invención.

Descripción de las realizaciones

El sistema de tratamiento de gases de escape y el método de tratamiento de gases de escape de acuerdo con la presente invención se describirán a continuación con referencia a las realizaciones mostradas en los dibujos adjuntos. Un gas de escape quemado en un horno de una caldera en una atmósfera de oxígeno tal como la presencia de oxígeno se denominará "gas de escape de combustión". La corriente de gas se denomina en el presente documento "corriente frontal" o "corriente posterior" en relación con la dirección de flujo de un gas de escape de combustión.

[Sistema de tratamiento de gases de escape]

(Primera realización)

Se describirá una primera realización del sistema de tratamiento de gases de escape de acuerdo con la presente invención con referencia a la Fig. 1. Haciendo referencia a la Fig. 1, un sistema de tratamiento de gases de escape que se muestra en la Fig.1 se instala en una planta de generación de energía a carbón y al menos incluye una caldera 2; un primer dispositivo de adición 3a; un segundo dispositivo de adición 3b; un aparato de desnitrificación 4; un precalentador de aire 5; un precipitador 6; dispositivos de recuperación de calor y recalentamiento 7a y 7b; un aparato de desulfuración 8; y una pila 9. Obsérvese que una configuración al menos constituida por al menos el primer dispositivo de adición 3a, el segundo dispositivo de adición 3b y el aparato de desnitrificación 4 se denomina en el presente documento, y en las reivindicaciones un aparato de desnitrificación y reducción de SO₃.

La caldera 2 quema un combustible de la caldera alimentada externamente en un horno y alimenta los gases de escape de combustión generados por la combustión en el aparato de desnitrificación 4. El gas de escape generado por la combustión al menos incluye SO₃ generado por la oxidación de SO₂.

El primer dispositivo de adición 3a es un tubo de inyección instalado en un lado de la corriente frontal del aparato de desnitrificación 4 e inyecta amoníaco (NH₃), que es un primer aditivo, en el gas de escape de combustión. El primer dispositivo de adición 3a inyecta amoníaco para desnitrificar óxidos de nitrógeno en un gas de escape mediante reducción catalítica selectiva.

El segundo dispositivo de adición 3b es un tubo de inyección instalado cerca del primer dispositivo de adición 3a en un lado de la corriente frontal del aparato de desnitrificación 4 e inyecta un segundo aditivo en el gas de escape. El segundo dispositivo de adición 3b colabora con el aparato de desnitrificación 4 para reducir SO₃ en el gas de escape de combustión a SO₂ y reducir la concentración de SO₃ en el gas de escape de combustión. Además de la forma de los tubos de inyección, se puede usar una pluralidad de boquillas de pulverización como la forma de los dispositivos de adición primero y segundo 3a y 3b, y es adecuada una pluralidad de boquillas dispuestas a lo largo de la dirección de flujo del gas de escape de combustión. El segundo dispositivo de adición 3b en el presente documento, y en las reivindicaciones, también se denomina un "dispositivo de inyección del reductor de SO₃".

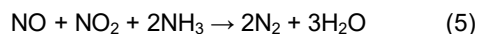
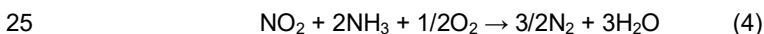
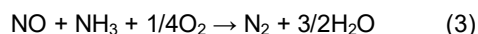
El segundo aditivo inyectado desde el segundo dispositivo de adición 3b es un reductor de SO₃ en el que principalmente SO₃ se puede reducir a SO₂, y es un hidrocarburo olefínico (hidrocarburo insaturado) expresado por la fórmula general: C_nH_{2n} (n es un número entero de 3 a 5). Para el segundo aditivo, se prefieren uno o más seleccionados de entre el grupo que consiste en propileno (C₃H₆) y buteno (C₄H₈); y se prefieren más uno o más seleccionados de entre el grupo que consiste en C₃H₆, que es un compuesto hidrocarburo con una estructura alílica (CH₂=CH-CH₂-), 2-buteno tal como cis-2-buteno y trans-2-buteno e isobuteno (iso-C₄H₈), y se prefiere

particularmente C₃H₆. Con esta configuración, SO₃ se puede reducir a SO₂ en una atmósfera de oxígeno y por tanto, se puede reducir la concentración de SO₃ en un gas de escape de combustión.

5 Si se usa C₃H₆ como el segundo aditivo, se prefiere que la carga del segundo aditivo sea de 0,1 a 2,0 en una relación molar de C₃H₆/SO₃. Si la relación molar del segundo aditivo es inferior a 0,1, la oxidación de SO₂ puede llegar a ser predominante y por tanto SO₃ puede aumentar bruscamente, y por el contrario, si la relación molar del segundo aditivo es más de 2,0, entonces se puede descargar una gran cantidad de C₃H₆ excesivo sin reaccionar. Mediante el control de la cantidad del segundo aditivo en el intervalo descrito anteriormente, el rendimiento de eliminación de SO₃ en el gas de escape de combustión puede mejorarse. Obsérvese que el efecto de eliminar SO₃ se puede obtener fuera del intervalo especificado anteriormente.

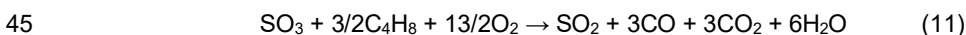
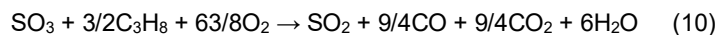
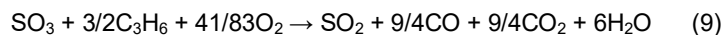
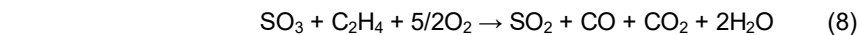
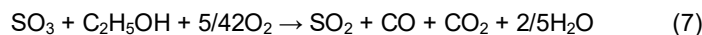
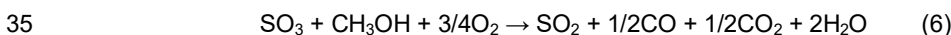
15 El aparato de desnitrificación 4 está dispuesto en un lado de la corriente posterior de los dispositivos de adición primero y segundo 3a y 3b, y puede emplearse un aparato de reducción catalítica selectiva (RCS) conocido instalado en plantas existentes. El aparato de desnitrificación 4 incluye un catalizador de desnitrificación y pone en contacto un gas de escape de combustión que incluye el primer aditivo con el catalizador de desnitrificación. Después del contacto con el catalizador de desnitrificación, NO_x tal como NO y NO₂ en el gas de escape de combustión se descomponen en nitrógeno y vapor a desnitrificar mediante las reacciones expresadas por las siguientes expresiones (3) a (5). Si se usa un catalizador de desnitrificación que incluye un componente activo de desnitrificación tal como óxido de vanadio (V₂O₅) como el aparato de desnitrificación 4, la eficiencia de la desnitrificación se hace alta pero la oxidación de SO₂ puede progresar.

20 [Fórmula química 3]



30 Además, el aparato de desnitrificación 4 de acuerdo con la presente realización reduce SO₃ en el gas de escape de combustión a SO₂ por colaboración con el segundo dispositivo de adición 3b y por tanto, reduce la concentración de SO₃ en el gas de escape de combustión mediante las reacciones expresadas por las siguientes expresiones (6) a (11).

[Fórmula química 4]



El aparato de desnitrificación 4 incluye, en su interior, una estructura de catalizador constituida por uno o más catalizadores combinados entre sí en una pluralidad de capas. En la presente realización, puede aumentarse el número de capas de catalizador en el aparato de desnitrificación 4 y el catalizador puede regenerarse para el aparato de desnitrificación 4. Al aumentar el número de las capas de catalizador y al llevar a cabo la regeneración de los catalizadores, la velocidad de oxidación de SO₂ en el aparato de desnitrificación aumenta, y por tanto aumenta la concentración de SO₃ en el gas de escape. Sin embargo, en la presente realización, la disminución de la cantidad de reducción de SO₃ puede ser mayor que el aumento de la concentración de SO₃ en el gas de escape. Por consiguiente, incluso si el número de las capas de catalizador aumenta y los catalizadores se regeneran, la concentración de SO₃ puede reducirse.

El catalizador es un catalizador en el que el componente activo se lleva sobre un portador que es un óxido, un óxido mixto y/o un óxido compuesto. Más específicamente, ejemplos del portador incluyen un óxido de uno o más de los elementos seleccionados de entre el grupo que consiste en titanio (Ti), silicio (Si), circonio (Zr) y cerio (Ce) y/o un óxido mixto y/o un óxido compuesto de dos o más de los elementos seleccionados del grupo anterior. Entre ellos, se prefiere que el portador sea un óxido o un óxido mixto o un óxido compuesto seleccionado de entre el grupo que consiste en TiO₂, TiO₂-SiO₂, TiO₂-ZrO₂, y TiO₂-CeO₂, y se prefiere más que el portador sea un óxido compuesto de TiO₂ o TiO₂-SiO₂.

65 Se prefiere que SiO₂ en el óxido complejo TiO₂-SiO₂ sea de 5 % a 60 %, más preferentemente 12 % a 21 %, en una relación de porcentaje de SiO₂/(TiO₂ + SiO₂). Mediante el control de la cantidad de SiO₂ en un óxido complejo de

TiO₂-SiO₂ en el intervalo descrito anteriormente, la oxidación de SO₂ puede suprimirse y el efecto del segundo aditivo para reducir SO₃ a SO₂ puede mejorarse incluso en la misma cantidad del componente activo soportado. Si la relación anterior es 5 % o menos, el efecto de supresión de la oxidación de SO₂ puede no ser logrado. Obsérvese que en el presente documento y en las reivindicaciones, la expresión "relación de porcentaje" se refiere a una relación del peso de SiO₂ frente a 100 para el peso total (pt) de TiO₂ y SiO₂, y el término "peso" puede sustituirse por un término "masa".

El catalizador puede ser un cuerpo con estructura de panal. Sin embargo, la forma del catalizador no se limita a esto, y ejemplos de la forma del catalizador incluyen una forma esférica, una forma cilíndrica, un cuerpo de polvo, un cuerpo de placa plana porosa y similares. El óxido complejo se puede preparar mediante un proceso en el que se mezcla un compuesto alcóxido, un cloruro, un sulfato o un acetato de los elementos descritos anteriormente, a continuación la mezcla resultante se mezcla adicionalmente con agua y luego se agita en forma de una solución acuosa o sol para hidrólisis. El óxido complejo también se puede preparar mediante un proceso de coprecipitación conocido en lugar del proceso de sol-gel descrito anteriormente.

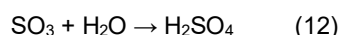
El componente activo es un óxido metálico de uno o más seleccionados de entre el grupo que consiste en óxido de vanadio (V₂O₅), óxido de tungsteno (WO₃), óxido de molibdeno (MoO₃), óxido de manganeso (Mn₂O₃), dióxido de manganeso (MnO₂), óxido de níquel (NiO), y óxido de cobalto (Co₃O₄). Con esta configuración, un metal activo soportado por el catalizador actúa como un sitio activo, y por tanto, se puede evitar un aumento de SO₃ en el gas de escape de combustión en una atmósfera de oxígeno sin usar metales costosos tales como rutenio (Ru) y la desnitrificación de NO_x tal como NO₂ se puede realizar de forma eficaz en una atmósfera de oxígeno. Se prefiere que el componente activo, entre estos óxidos metálicos, sea uno o más seleccionados de entre el grupo que consiste en óxido de vanadio (V₂O₅), óxido de molibdeno (MoO₃) y óxido de tungsteno (WO₃).

Se prefiere que se lleve a cabo una reacción catalítica con el aparato de desnitrificación 4 en un intervalo de temperatura de 250 °C a 450 °C, más preferentemente de 300 °C a 400 °C. Si la temperatura es de 300 °C o inferior, el rendimiento del catalizador puede degradarse debido a la degradación del catalizador en el aparato de desnitrificación 4, y, por el contrario, si la temperatura supera los 400 °C, el segundo aditivo puede degradarse por sí mismo y por tanto se puede producir una reducción pobre de SO₃.

Obsérvese que el catalizador se puede producir aplicando un método conocido en sí como un método usado básicamente en la producción de un catalizador de desnitrificación. Además, la concentración de SO₃ en un gas de escape de combustión se puede reducir mediante la reducción de SO₃ a SO₂. Por consiguiente, puede emplearse una configuración en la que la actividad de desnitrificación del catalizador en sí mismo y la velocidad de oxidación de SO₂ se aumentan y la cantidad de catalizador se reduce de acuerdo con el nivel de reducción de SO₃.

El precalentador de aire 5 está dispuesto en un lado de la corriente posterior del aparato de desnitrificación 4, y puede emplearse un precalentador de aire (PA) instalado en una planta existente. El precalentador de aire 5 está provisto de un elemento de transferencia de calor para introducir aire de combustión en la caldera 2 y recupera el calor del gas de escape de combustión por intercambio de calor entre el gas de escape de combustión y el aire de combustión usando el elemento de transferencia de calor. Al realizar la recuperación de calor, la temperatura del gas de escape de combustión se reduce a una temperatura predeterminada y se aumenta la temperatura del aire de combustión, y por tanto se mejora la eficiencia de la combustión en la caldera. En la presente realización, la concentración de SO₃ que fluye en el precalentador de aire 5 se ha reducido. Con esta configuración, el SO₃ en el gas de escape de combustión se convierte en ácido sulfúrico (H₂SO₄) concentrado gaseoso o en forma de bruma mediante una reacción con H₂O como se expresa por la siguiente expresión (12), y por tanto se puede suprimir la corrosión de elementos metálicos y el aumento de la cantidad de cenizas acumuladas, que se puede producir debido a dicha corrosión.

[Fórmula química 5]



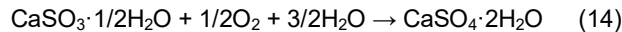
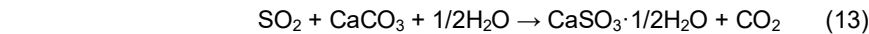
Además, si el SO₃ existe en el gas de escape en el precalentador de aire 5 a alta concentración, una parte del SO₃ puede condensarse debido a los elementos metálicos provistos dentro del precalentador de aire 5, lo que puede promover la corrosión de los elementos metálicos y similares y la acumulación de cenizas. Como resultado, convencionalmente, la caída de presión dentro del precalentador de aire 5 puede aumentar, y es necesario detener el funcionamiento de la planta para operaciones de mantenimiento tales como el lavado con agua. De acuerdo con la presente realización, el SO₃ en el gas de escape que fluye en el precalentador de aire 5 se reduce, por tanto, la concentración de SO₃ se reduce, y por lo tanto pueden suprimirse los problemas descritos anteriormente, y se permite así un funcionamiento estable y a largo plazo. Además, el precalentador de aire 5 puede incluir opcionalmente un termómetro (no mostrado). Si se emplea esta configuración, la temperatura del metal de los elementos metálicos y el contenido de humedad en el gas de escape de combustión se estiman y se calcula la caída de presión en el precalentador de aire 5 y la concentración de SO₃ para permitir el funcionamiento estable, y, de acuerdo con el resultado de la estimación y el cálculo, la cantidad del segundo aditivo que se va a alimentar se puede controlar de modo que la concentración de SO₃ tenga que controlarse a un valor umbral o inferior, por ejemplo. Con esta configuración, la cantidad del segundo aditivo se puede reducir, y por tanto pueden reducirse los

costos de ejecución.

5 El precipitador 6 está dispuesto en un lado de la corriente posterior del precalentador de aire 5, y se puede emplear un precipitador eléctrico (PE) o un filtro de bolsa instalado en una planta existente. El precipitador 6 recoge polvo en el gas de escape de combustión usando una máquina de precipitación eléctrica, un filtro de bolsa o similar. En la presente realización, la concentración de SO₃ que fluye en el precipitador 6 se ha reducido. Por consiguiente, puede evitarse la corrosión del precipitador 6 y el sistema de tuberías de la misma, la adhesión de polvo a los electrodos y la carga pobre y la obstrucción por cenizas, que se pueden producir debido al polvo adherido a los electrodos. Por consiguiente, el precipitador 6 puede funcionar continuamente, y por tanto se permite el funcionamiento estable y a largo plazo de la planta. Además, no se requeriría la instalación de un PE de tipo húmedo que está instalado si la concentración de SO₃ en el gas de escape fuera alta.

15 El dispositivo 7a de recuperación de calor/recalentamiento está dispuesto en una corriente frontal o en una corriente posterior del precipitador 6, y es un dispositivo de recuperación de calor de un calentador de gas-gas (CGG) instalado en una planta existente. El dispositivo 7a de recuperación de calor/recalentamiento recupera calor del gas de escape de combustión y enfría el gas de escape de combustión por intercambio de calor. El dispositivo 7a de recuperación de calor/recalentamiento incluye elementos metálicos tales como un intercambiador de calor (no mostrado). En la presente realización, debido a que la concentración de SO₃ en el gas de escape que fluye en el 7a de recuperación de calor/recalentador se ha reducido, se puede suprimir la corrosión de los elementos metálicos, tales como un intercambiador de calor dispuesto dentro del dispositivo de recuperación de calor/recalentamiento y también se puede suprimir la adhesión y la acumulación de cenizas de cal en el dispositivo de recuperación de calor/recalentamiento.

25 El aparato 8 de desulfuración está dispuesto en un lado de la corriente posterior del precipitador 6 y el 7a de recuperación de calor/recalentador, y es un aparato de desulfuración de gases de escape (DGE) instalado en una planta existente. El aparato 8 de desulfuración pone en contacto el SO₂ que queda en el gas de escape de combustión o el SO₂ reducido con la suspensión de cal formada mediante la suspensión de caliza (carbonato de calcio: CaCO₃) en agua para absorber y eliminar el SO₂ mediante una reacción expresada por la siguiente expresión (13). Además, el aparato 8 de desulfuración oxida la suspensión de cal que ha absorbido SO₂ con aire suministrado a través de una línea de suministro de aire (no mostrada) para formar una suspensión de escayola (CaSO₄/2H₂O) y recoge y elimina SO₂ en forma de escayola.
[Fórmula química 6]



40 El dispositivo 7b de recuperación de calor/recalentamiento está dispuesto en un lado de la corriente posterior del aparato 8 de desulfuración, y es un recalentador de un calentador de gas-gas instalado en una planta existente. El dispositivo 7b de recuperación de calor/recalentamiento recalienta el gas de escape de combustión en un lado de la corriente frontal de la pila 9 con el calor recuperado por el dispositivo 7a de recuperación de calor/recalentamiento. El dispositivo 7b de recuperación de calor/recalentamiento incluye elementos metálicos tales como un intercambiador de calor (no mostrado). En la presente realización, la concentración de SO₃ en el gas de escape que fluye en el 7b de recuperación de calor/recalentador se ha reducido. Por consiguiente, se puede suprimir la corrosión de los elementos metálicos, tales como un intercambiador de calor dispuesto dentro del dispositivo 7b de recuperación de calor/recalentamiento y también se puede suprimir la adhesión y la acumulación de cenizas de cal en el dispositivo de recuperación de calor/recalentamiento.

50 Desde la pila 9, el gas de escape de combustión tratado se descarga usando ventiladores (no mostrados). La pila 9 está instalada en el interior o en el exterior del precipitador 6, y puede tener una configuración para descargar el gas de escape de combustión tratado. En la presente realización, el gas de escape que fluye en la pila 9 no incluye sustancialmente SO₃. Por consiguiente, SO₃ no entra en la pila 9 y por tanto puede evitarse la emisión de humo azul.

[Método de tratamiento de gases de escape]

55 Una primera realización del método de tratamiento de gases de escape de acuerdo con la presente invención se describirá con referencia a su modo de funcionamiento de la primera realización del sistema de tratamiento de gases de escape que tiene la configuración descrita anteriormente.

60 El método de tratamiento de gases de escape de acuerdo con la presente realización es un método de tratamiento de gases de escape para eliminar NO_x y SO₃ en una planta de generación de energía a carbón, y al menos incluye un proceso de desnitrificación y reducción de SO₃, un proceso de precalentamiento de aire, un proceso de recuperación de calor y recalentamiento, un proceso de desulfuración y un proceso de descarga.

65 En el proceso de desnitrificación y reducción de SO₃, antes de que un gas de escape de combustión generado en la caldera 2 se ponga en contacto con el catalizador de desnitrificación, el primer aditivo y el segundo aditivo se añaden

al gas de escape de combustión en una línea L₁, y el gas de escape de combustión se desnitrifica por el aparato de desnitrificación 4 para reducir SO₃ a SO₂. Más específicamente, el proceso de desnitrificación y reducción de SO₃ incluye un primer proceso de adición y un segundo proceso de adición. En el primer proceso de adición, el amoníaco (NH₃), que es el primer aditivo, es inyectado por el primer dispositivo de adición 3a en el gas de escape suministrado desde la caldera 2 a través de L₁. En el segundo proceso de adición, un compuesto que incluye un elemento H y un elemento C, que es el segundo aditivo, es inyectado por el segundo dispositivo de adición 3b. Se prefiere que los procesos de adición primero y segundo se lleven a cabo en la línea L₁ desde la caldera 2 hasta el aparato de desnitrificación 4 usando una pluralidad de boquillas dispuestas a lo largo de la dirección de flujo del gas de escape de combustión. Además, se prefiere que el primer proceso de adición y el segundo proceso de adición se lleven a cabo al mismo tiempo. Obsérvese que para el método de adición del primer y el segundo aditivos, se puede emplear un método en el que se añaden aire, gas inerte, vapor y similares a los primeros y segundos aditivos previamente vaporizados y luego la mezcla se diluye antes de añadir los aditivos, por ejemplo. Obsérvese que en el presente documento y en las reivindicaciones, el segundo proceso de adición también se denominará un "proceso de reducción de SO₃".

En el proceso de precalentamiento de aire, se recupera calor del gas de escape que se ha sometido al proceso de desnitrificación y reducción de SO₃. Más específicamente, se recupera calor del gas de escape suministrado desde el aparato de desnitrificación 4 usando el precalentador de aire 5 mediante intercambio de calor para enfriar el gas de escape de combustión.

En el primer proceso de recuperación de calor y recalentamiento, se recupera calor del gas de escape que se ha sometido al proceso de recogida de polvo para enfriar el gas de escape de combustión. Más específicamente, el dispositivo 7a de recuperación de calor/recalentamiento recupera calor del gas de escape suministrado desde el precipitador 6 a través de la línea L₃ mediante intercambio de calor para enfriar el gas de escape de combustión.

En el proceso de desulfuración, el SO₂ que queda en el gas de escape de combustión que se ha sometido al primer proceso de recuperación de calor y recalentamiento o el SO₂ generado por reducción de SO₃ se pone en contacto con la suspensión formada a partir de carbonato de calcio, y de ese modo dicho SO₂ se elimina. Más específicamente, el SO₂ que queda en el gas de escape de combustión suministrado desde el dispositivo 7a de recuperación de calor/recalentamiento a través de la línea L₄ o el SO₂ generado por reducción se pone en contacto con la suspensión de cal formada mediante la suspensión de cal (carbonato de calcio: CaCO₃) en agua, y de ese modo dicho SO₂ se absorbe y se elimina. Además, la suspensión de cal que ha absorbido SO₂ también puede ser tratada por oxidación con el aire suministrado a través de una línea de suministro de aire (no mostrada) para formar una suspensión de escayola (CaSO₄/2H₂O) para recoger y eliminar SO₂ en forma de escayola.

En el segundo proceso de recuperación de calor y recalentamiento, el gas de escape que se ha sometido al proceso de desulfuración se recalienta. Más específicamente, el gas de escape de combustión suministrado desde el aparato de desulfuración 8 a través de la línea L₅ es recalentado por el dispositivo 7b de recuperación de calor/recalentamiento y el gas de escape de combustión recalentado se alimenta a la pila 9 a través de la línea L₆.

En el proceso de descarga, el gas de escape de combustión se trató usando un ventilador (no mostrado) después de haberse sometido al segundo proceso de recuperación de calor y recalentamiento.

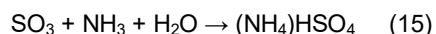
[Sistema de tratamiento de gases de escape]

(Segunda realización)

Se describirá una segunda realización del sistema de tratamiento de gases de escape con referencia a la Fig. 2. Los componentes que son los mismos que los de la primera realización están provistos de los mismos números de referencia y símbolos que se muestran en la Fig.1 y las descripciones detalladas de los mismos no se repetirán a continuación. Haciendo referencia a la Fig. 2, un sistema de tratamiento de gases de escape 10 es diferente del sistema de tratamiento de gases de escape de la primera realización al menos en puntos tales que está instalado en una planta de generación de energía de combustible de baja calidad y que incluye un tercer aparato de adición 3c. El combustible de baja calidad incluye petróleo pesado, coque de petróleo, residuo de vacío (RV) y carbón de baja calidad.

Para el tercer dispositivo de adición 3c, puede emplearse un tubo de inyección instalado en una planta existente, que está dispuesto en una corriente posterior del precalentador de aire 5 y en una corriente frontal del precipitador 6. El tercer dispositivo de adición 3c inyecta adicionalmente amoníaco (NH₃), que es un tercer aditivo, al gas de escape de combustión al cual el primer aditivo y el segundo aditivo han sido añadidos por el primer dispositivo de adición 3a y el segundo dispositivo de adición 3b, en una corriente del precipitador 6. Cuando el amoníaco es inyectado por el segundo dispositivo de adición 3c, el SO₃ en el gas de escape reacciona con NH₃ mediante una reacción expresada por la siguiente expresión (15) y genera sulfato de amonio ((NH₄)HSO₄) en forma de partículas sólidas. De ese modo el SO₃ se recoge con polvo.

[Fórmula química 7]



En el sistema de tratamiento de gases de escape de acuerdo con la segunda realización, se describe la configuración en la que el dispositivo 7a de recuperación de calor/recalentamiento y el dispositivo 7b de recuperación de calor/recalentamiento no están incluidos como ejemplo. Sin embargo, el dispositivo 7a de recuperación de calor/recalentamiento y el dispositivo 7b de recuperación de calor/recalentamiento pueden incluirse de acuerdo con los requisitos de la planta de generación de energía de combustible de baja calidad, tal como el fin de uso y similares de la planta.

10 [Método de tratamiento de gases de escape]

Una segunda realización del método de tratamiento de gases de escape de acuerdo con la presente invención se describirá con referencia a un modo de funcionamiento de la segunda realización del sistema de tratamiento de gases de escape que tiene la configuración descrita anteriormente. Los procesos similares a los de la primera realización no se describirán repetidamente a continuación.

El método de tratamiento de gases de escape de acuerdo con la presente realización es un método de tratamiento de gases de escape para tratar un gas de escape de combustión en una planta de generación de energía de combustible de baja calidad, y al menos incluye un tercer proceso de adición de añadir adicionalmente NH_3 y/o CaCO_3 como tercer aditivo al gas de escape de combustión que contiene SO_3 que queda en el gas de escape de combustión antes del proceso de recogida de polvo. Para el tercer proceso de adición, se puede usar un tubo de inyección instalado en la línea L_2 desde el precalentador de aire 5 hasta el precipitador 6, y el tercer proceso de adición se realiza en L_2 y/o el precipitador 6. Para un método de inyección del tercer aditivo, se puede emplear un método en el que se vaporiza el tercer aditivo, luego se añaden aire, gas inerte, vapor y similares, y la mezcla resultante se diluye y luego se añade al gas de escape de combustión. El gas de escape que se ha sometido al tercer proceso de adición se descarga desde la pila 9 a través del precipitador 6 y/o una línea L_7 y el aparato de desulfuración 8 y una línea L_8 .

De acuerdo con la presente realización, se pueden mostrar los mismos efectos que los de la primera realización, y la cantidad de NH_3 , carbonato de calcio y similares que se va a inyectar para disminuir la concentración de SO_3 en el dispositivo de adición 3c y el aparato de desulfuración 8, que están dispuestos en la etapa posterior, también se puede reducir. Por consiguiente, se puede reducir el costo de los productos químicos.

En la presente realización, el sistema y el método a modo de ejemplo no incluyen el dispositivo 7a de recuperación de calor/recalentamiento y el dispositivo 7b de recuperación de calor/recalentamiento; sin embargo, la presente invención no se limita a esto. En el sistema de tratamiento de gases de escape y el método de tratamiento de gases de escape para una planta de generación de energía de combustible de baja calidad, un dispositivo de recuperación de calor/recalentamiento con una configuración similar a la de la primera realización también puede disponerse en un lado de la corriente posterior del precipitador 6 o en un lado de la corriente frontal de la pila. Con esta configuración, debido a que la concentración de SO_3 en el gas de escape se ha reducido, también se puede suprimir la corrosión de los elementos metálicos, tales como un intercambiador de calor proporcionado en el dispositivo de recuperación de calor/recalentamiento instalado y la adhesión y acumulación de cenizas de cal en el dispositivo de recuperación de calor/recalentamiento.

Además, en la primera y la segunda realizaciones, el número de las capas de catalizador puede aumentarse adicionalmente y los catalizadores pueden regenerarse para la pluralidad de las capas de catalizador del aparato de desnitrificación. Al aumentar el número de las capas de catalizador y al regenerar los catalizadores, la velocidad de oxidación de SO_2 en el aparato de desnitrificación aumenta, y por tanto aumenta la concentración de SO_3 en el gas de escape de combustión. Sin embargo, en la presente realización, la desnitrificación puede realizarse por el segundo dispositivo de adición 3b y el SO_3 puede reducirse por el segundo dispositivo de adición 3b. Además, debido a que la disminución de la cantidad de reducción de SO_3 puede ser mayor que el aumento de la concentración de SO_3 en el gas de escape, incluso si el número de las capas de catalizador aumenta y los catalizadores se regeneran, la concentración de SO_3 puede reducirse.

La regeneración del catalizador puede implementarse mediante un método en el que un catalizador degradado se lava con agua y un producto químico para eliminar los componentes degradados del catalizador y luego el catalizador se impregna con componentes activos del catalizador cuando sea necesario, tal como óxido de vanadio, óxido de tungsteno y óxido de molibdeno.

Además, el sistema de la primera y la segunda realizaciones puede ser opcionalmente un sistema en el que se proporciona un convertidor de CO, que incluye además una capa de catalizador de oxidación dispuesta en un lado de la corriente frontal del aparato de desnitrificación 4. El convertidor de CO se proporciona con el fin de realizar un tratamiento de oxidación sobre monóxido de carbono (CO) generado como una fracción no quemada del reductor que se ha añadido como el segundo aditivo y un gas subproducto del mismo. En el sistema que tiene la configuración descrita anteriormente, es posible tomar medidas para reducir la fracción no quemada del segundo aditivo que se va a descargar nuevamente desde un aparato de desnitrificación y reducción de SO_3 y similares y

CO. Se genera una gran cantidad de monóxido de carbono (CO), particularmente en la planta de generación de energía de combustible de baja calidad de acuerdo con la segunda realización, y la gran cantidad de CO se puede reducir adicionalmente en el sistema. Además, el convertidor de CO puede estar dispuesto en un lado de la corriente posterior del precalentador de aire o en un lado de la corriente posterior del aparato de desulfuración. Si el convertidor de CO está dispuesto en el aparato de desulfuración, el gas ácido sulfuroso absorbido por la desulfuración puede convertirse en gas de ácido sulfúrico y, por tanto, se puede mejorar la eficiencia de la desulfuración. Por otro lado, si el convertidor de CO está dispuesto en un lado de la corriente posterior del precalentador de aire, se puede reducir el CO generado en el precalentador de aire y la temperatura de la capa del catalizador de oxidación se puede controlar a aproximadamente 200 °C o menos, y de ese modo se puede evitar la reoxidación de SO₂ a SO₃ de manera eficaz. Además, el catalizador de oxidación dispuesto en la capa del catalizador de oxidación descrita anteriormente puede incluir un portador constituido por un óxido, un óxido mixto, o un óxido complejo de uno o más seleccionados de entre el grupo que consiste en TiO₂, sílice (SiO₂), y alúmina (Al₂O₃). Además, el portador puede llevar un catalizador constituido por un primer componente que incluye uno o más seleccionados de entre el grupo que consiste en platino (Pt), plomo (Pd), rutenio (Ru), rodio (Rh), iridio (Ir) y plata (Ag); y un segundo componente que incluye al menos un compuesto que incluye elementos tales como fósforo (P), arsénico (As) y antimonio (Sb). Mediante el uso del catalizador que tiene la configuración descrita anteriormente, se pueden lograr los efectos descritos anteriormente, se puede lograr el efecto de desnitrificación, y se puede lograr un efecto de supresión eficaz de la oxidación de SO₂ a SO₃.

Ejemplos

Los efectos de la presente invención se mostrarán describiendo más específicamente la presente invención con referencia a los ejemplos. Sin embargo, el sistema de tratamiento de gases de escape y el método de tratamiento de gases de escape de acuerdo con la presente invención no está limitado por los ejemplos.

[Ejemplo 1]

Se examinó el efecto de un reductor de SO₃ (el segundo aditivo) para reducir SO₃ en un gas de escape generado en las mismas condiciones que los de la planta de generación de energía a carbón.

(Preparación del catalizador A)

Mediante la aplicación de un método que se usa básicamente en la producción de un catalizador de desnitrificación y se conoce públicamente en sí, se preparó un catalizador A.

(Prueba I de rendimiento de reducción de SO₃ y de rendimiento de desnitrificación)

Mediante pruebas a escala experimental en las que se supone una máquina real, se prepararon dos piezas en las que se combinaron en serie tres piezas de catalizador A, y las piezas se usaron respectivamente como Ejemplo de prueba 1 y Ejemplo de prueba 2. Un gas de escape con propiedades predeterminadas se dejó fluir a través de los ejemplos de prueba, y la concentración de SO₃ y la concentración de NO_x se midieron a la salida de la primera capa, a la salida de la segunda capa, y a la salida de la tercera capa de la capa de catalizador. En el Ejemplo de prueba 1, el reductor de SO₃ no se añadió a la entrada de la capa de catalizador, y en el Ejemplo de prueba 2, se añadió propileno (C₃H₆) como reductor de SO₃. La carga de C₃H₆ a la entrada de la capa de catalizador era de 2:1 en una relación molar de C₃H₆:SO₃. La concentración de SO₃ se analizó mediante un método de titulación de deposición después de realizarse el muestreo. Las condiciones de prueba se muestran en la Tabla 1 a continuación. En la Tabla, "VA" indica la velocidad de área (área de contacto total por cantidad de gas/catalizador), y la unidad de VA es Nm³/(m²·h), que se indica por el sistema internacional de unidades como (m³(normal))/m²·h). Ugs indica la velocidad superficial (caudal de fluido/sección transversal del catalizador de panel).

[Tabla 1]

Condiciones de prueba I		
Cantidad de gas		17 m ³ N/h
Ugs		2 mN/s.
VA	Salida de la primera capa	24,9 Nm ³ /(m ² ·h)
	Salida de la segunda capa	12,4 Nm ³ /(m ² ·h)
	Salida de la tercera capa	8,30 Nm ³ /(m ² ·h)
Temperatura del gas		360 °C
Propiedades del gas	NO _x	150 ppm
	SO _x	800 ppm
	SO ₃	10 ppm

	O ₂	4 %
	CO ₂	10 %
	H ₂ O	10 %
	N ₂	Resto

La Fig. 3 muestra la variación de la concentración de SO₃ (ppm) y la concentración de NO_x (ppm) en el gas de escape reducido por el reductor de SO₃ cuando el gas de escape se trató en las condiciones de a carbón. Haciendo referencia a la Fig. 3, en el Ejemplo de prueba 1 y el Ejemplo de prueba 2, la concentración de NO_x en el gas de escape se redujo de 150 ppm a aproximadamente 40 ppm a la salida de la primera capa, a aproximadamente 10 ppm a la salida de la segunda capa, y a aproximadamente 5 ppm a la salida de la tercera capa de la capa de catalizador. La concentración de SO₃ en el gas de escape del Ejemplo de prueba 1 aumentó de 10 ppm a aproximadamente 13 ppm a la salida de la primera capa, a aproximadamente 15 ppm a la salida de la segunda capa, y a aproximadamente 17 ppm a la salida de la tercera capa de la capa de catalizador. Por el contrario, la concentración de SO₃ del Ejemplo de prueba 2 se redujo de 10 ppm a aproximadamente 8 ppm a la salida de la primera capa, a aproximadamente 6 ppm a la salida de la segunda capa, y a aproximadamente 7 ppm a la salida de la tercera capa.

A partir de los resultados descritos anteriormente, se entiende que se puede lograr el mismo efecto de desnitrificación que en el caso en el que se añade C₃H₆ a un gas de escape en condiciones de a carbón, añadiendo C₃H₆ al gas de escape en condiciones de a carbón para todas las regiones de VA. Por el contrario, si no se añade reductor de SO₃, la concentración de SO₃ en el gas de escape puede aumentar. Por otro lado, si se añade C₃H₆ al gas de escape tratado en las condiciones de a carbón como el reductor de SO₃, se puede reducir el SO₃ en el gas de escape y la concentración de SO₃, se puede reducir en las regiones en las que VA es alta (es decir, las regiones en las que la cantidad de catalizador es pequeña) y las regiones en las que VA es baja (es decir, las regiones en las que la cantidad de catalizador es grande).

A continuación, se examinaron las influencias en la máquina real de la concentración de SO₃ en un gas de escape de combustión en una planta de generación de energía a carbón existente. Suponiendo que se instaló un precalentador de aire (PA) en una planta de generación de energía a carbón existente, se estimó el tiempo de funcionamiento continuo. El tiempo de funcionamiento continuo se calculó basándose en la relación entre la concentración de SO₃ en el gas de escape y el número de veces de lavado del precalentador de aire con agua en el mismo tiempo.

La Fig. 4 muestra el tiempo de funcionamiento continuo (meses) del precalentador de aire para diferentes niveles de concentración de SO₃ en el gas de escape. Haciendo referencia a la Fig. 4, la concentración de SO₃ en el gas de escape a la que no se añadió el reductor de SO₃ fue de 20 ppm, y en el caso en el que se añadió reductor de SO₃ al gas de escape, la concentración de SO₃ fue de 10 ppm. En el caso en el que la concentración de SO₃ en el gas de escape era de 20 ppm, el tiempo de funcionamiento continuo para el precalentador de aire fue de 6 meses. Por el contrario, En el caso en el que la concentración de SO₃ era de 10 ppm, el tiempo de funcionamiento continuo para el precalentador de aire fue de 21 meses. A partir de estos resultados, se verificó que el tiempo de funcionamiento continuo para el precalentador de aire podría aumentarse añadiendo C₃H₆ como reductor de SO₃, incluso en una máquina real, tres veces o más basándose en la estimación de los registros anteriores.

40 [Ejemplo 2]

Se examinó el efecto del reductor de SO₃ (el segundo aditivo) para reducir el SO₃ en un gas de escape generado en las mismas condiciones que las de la planta de generación de energía de combustible de baja calidad.

45 (Prueba II de rendimiento de reducción de SO₃ y de rendimiento de desnitrificación)

Se prepararon dos piezas en las que se combinaron en serie tres piezas de catalizador A, y las piezas se usaron respectivamente como Ejemplo de prueba 3 y Ejemplo de prueba 4. En el Ejemplo de prueba 3 y el Ejemplo de prueba 4, de forma similar al Ejemplo 1, la concentración de SO₃ y la concentración de NO_x se midieron a la salida de la primera capa, a la salida de la segunda capa, y a la salida de la tercera capa de la capa de catalizador. En el Ejemplo de prueba 3, el reductor de SO₃ no se añadió a la entrada de la capa de catalizador, y en el Ejemplo de prueba 4, se añadió C₃H₆ como reductor de SO₃. De forma similar al Ejemplo 1, la carga de C₃H₆ a la entrada de la capa de catalizador era de 2:1 en una relación molar de C₃H₆:SO₃. Las condiciones de prueba se muestran en la Tabla 1 a continuación.

55

[Tabla 2]

Condiciones de prueba II	
Cantidad de gas	19,7 m ³ N/h
U _{gs}	2,7 mN/s.

VA	Salida de la primera capa	30 Nm ³ /(m ² ·h)
	Salida de la segunda capa	15 Nm ³ /(m ² ·h)
	Salida de la tercera capa	10 Nm ³ /(m ² ·h)
Temperatura del gas		360 °C
Propiedades del gas	NO _x	150 ppm
	SO _x	4000 ppm
	SO ₃	150 ppm
	O ₂	2 %
	CO ₂	10 %
	H ₂ O	10 %
	N ₂	Resto

La Fig. 5 muestra la variación de la concentración de SO₃ (ppm) y la concentración de NO_x (ppm) en el gas de escape reducido por el reductor de SO₃ cuando el gas de escape se trató en las condiciones de combustible de baja calidad. Haciendo referencia a la Fig. 5, Haciendo referencia a la Fig. 3, en el Ejemplo de prueba 3 y el Ejemplo de prueba 4, la concentración de NO_x en el gas de escape se redujo de 150 ppm a aproximadamente 50 ppm a la salida de la primera capa, a aproximadamente 20 ppm a la salida de la segunda capa, y a aproximadamente 5 ppm a la salida de la tercera capa de la capa de catalizador. La concentración de SO₃ en el gas de escape del Ejemplo de prueba 3 aumentó de 150 ppm a aproximadamente 150 ppm a la salida de la primera capa, a aproximadamente 150 ppm a la salida de la segunda capa, y a aproximadamente 155 ppm a la salida de la tercera capa de la capa de catalizador. Por el contrario, la concentración de SO₃ del Ejemplo de prueba 4 se redujo de 150 ppm a aproximadamente 95 ppm a la salida de la primera capa, a aproximadamente 60 ppm a la salida de la segunda capa, y a aproximadamente 30 ppm a la salida de la tercera capa.

A partir de los resultados descritos anteriormente, se entiende que se puede lograr el mismo efecto de desnitrificación que en el caso en el que se añade C₃H₆ a un gas de escape tratado en condiciones de combustible de baja calidad, añadiendo C₃H₆ al gas de escape en condiciones de combustible de baja calidad para todas las regiones de VA. Por el contrario, si no se añade reductor de SO₃, la concentración de SO₃ en el gas de escape puede aumentar. Por otro lado, si se añade C₃H₆ al gas de escape tratado en las condiciones de combustible de baja calidad como reductor de SO₃, se puede reducir el SO₃ en el gas de escape y la concentración de SO₃, se puede reducir en las regiones en las que VA es alta (es decir, las regiones en las que la cantidad de catalizador es pequeña) y las regiones en las que VA es baja (es decir, las regiones en las que la cantidad de catalizador es grande).

A continuación, se examinaron las influencias en la máquina real de la concentración de SO₃ en un gas de escape de combustión en una planta de generación de energía de combustible de baja calidad existente. Suponiendo que se instaló un precipitador eléctrico de tipo seco (PE) en una planta de generación de energía a carbón existente, se estimó el tiempo de funcionamiento continuo. Para el PE, el tiempo de funcionamiento continuo se calculó basándose en la relación entre la concentración de SO₃ en el gas de escape y el número de veces de operaciones de eliminación de cenizas acumuladas.

La Fig. 6 muestra el tiempo de funcionamiento continuo (meses) del precipitador eléctrico para diferentes niveles de concentración de SO₃ en el gas de escape de combustión. Haciendo referencia a la Fig. 6, la concentración de SO₃ en el gas de escape a la que no se añadió el reductor de SO₃ fue de 100 ppm, y en el caso en el que se añadió el reductor de SO₃ al gas de escape, la concentración de SO₃ fue de 50 ppm. En el caso en el que la concentración de SO₃ en el gas de escape era de 100 ppm, el tiempo de funcionamiento continuo para el precipitador eléctrico fue de 4 meses. Por el contrario, en el caso en el que la concentración de SO₃ era de 50 ppm, el tiempo de funcionamiento continuo para el precipitador eléctrico fue de 12 meses. A partir de estos resultados, se verificó que el tiempo de funcionamiento continuo para el precipitador eléctrico podría aumentarse añadiendo C₃H₆ como reductor de SO₃, también en una máquina real instalada en una planta de generación de energía de combustible de baja calidad, aproximadamente tres veces o más.

[Ejemplo 3]

Se examinó la variación de la concentración de SO₃ en un gas de escape de combustión que se produce debido a la adición de un reductor de SO₃ (el segundo aditivo) cuando se aumenta el número de capas de desnitrificación del aparato de desnitrificación y los catalizadores de desnitrificación se regeneran en una planta existente de generación de energía a carbón.

Suponiendo que se realizó un trabajo de construcción para aumentar el número de las capas de catalizador del aparato de desnitrificación instalado en una planta de generación de energía a carbón existente para instalar

adicionalmente una tercera capa de desnitrificación constituida por un catalizador A, se estimaron la concentración de SO_3 y la concentración de NO_x . De forma similar al Ejemplo 1, la concentración de SO_3 y la concentración de NO_x se midieron a la salida de la primera capa, a la salida de la segunda capa, y a la salida de la tercera capa de la capa de catalizador. Se usó un caso en el que no se añadió reductor de SO_3 como en el Ejemplo de prueba 5, y se usó un caso en el que se añadió C_3H_6 como reductor de SO_3 como en el Ejemplo de prueba 6. Las condiciones de prueba fueron similares a las del Ejemplo 1 excepto que la carga de C_3H_6 a la entrada de la capa de catalizador era de 0,5:1 en una relación molar de $\text{C}_3\text{H}_6:\text{SO}_3$.

La Fig. 7 muestra la variación de la concentración de SO_3 (%) y la concentración de NO_x (%) que se produce debido a la adición del reductor de SO_3 cuando se aumentó el número de las capas de catalizador. Haciendo referencia a la Fig. 7, la concentración de NO_x del Ejemplo de prueba 5 y el Ejemplo de prueba 6 se redujo de 150 ppm a aproximadamente 40 ppm a la salida de la primera capa, a aproximadamente 10 ppm a la salida de la segunda capa, y a aproximadamente 5 ppm a la salida de la tercera capa de la capa de catalizador. Además, la concentración de SO_3 del Ejemplo de prueba 5 se aumentó de 10 ppm a aproximadamente 13 ppm a la salida de la primera capa, a aproximadamente 15 ppm a la salida de la segunda capa, y a aproximadamente 17 ppm a la salida de la tercera capa de la capa de catalizador. Por otro lado, la concentración de SO_3 del Ejemplo de prueba 6 aumentó de 10 ppm a aproximadamente 11 ppm a la salida de la primera capa, a aproximadamente 12 ppm a la salida de la segunda capa, y a aproximadamente 14 ppm a la salida de la tercera capa de la capa de catalizador.

Posteriormente, se regeneró un catalizador A degradado suponiendo que se había aumentado el número de las capas de catalizador del aparato de desnitrificación en una planta existente. La regeneración del catalizador se realizó mediante la impregnación de vanadio, el componente activo del catalizador, después de lavar el catalizador con productos químicos. Después de que el catalizador se regeneró, la concentración de SO_3 y la concentración de NO_x se midieron a la salida de la primera capa, a la salida de la segunda capa, y a la salida de la tercera capa de la capa de catalizador. Se usó un caso en el que no se añadió reductor de SO_3 como en el Ejemplo de prueba 7, y se usó un caso en el que se añadió propileno (C_3H_6) como reductor de SO_3 como en el Ejemplo de prueba 8. Las condiciones de prueba fueron similares a las del Ejemplo 1 excepto que la carga de C_3H_6 a la entrada de la capa de catalizador era de 0,9:1 en una relación molar de $\text{C}_3\text{H}_6:\text{SO}_3$.

La Fig. 8 muestra la variación de la concentración de SO_3 (%) y la concentración de NO_x (%) que se produce debido a la adición del reductor de SO_3 después de la regeneración del catalizador. Haciendo referencia a la Fig. 8, la concentración de NO_x del Ejemplo de prueba 7 y el Ejemplo de prueba 8 se redujo de 150 ppm a aproximadamente 40 ppm a la salida de la primera capa, a aproximadamente 10 ppm a la salida de la segunda capa, y a aproximadamente 5 ppm a la salida de la tercera capa de la capa de catalizador. Además, la concentración de SO_3 del Ejemplo de prueba 7 aumentó de 10 ppm a aproximadamente 15 ppm a la salida de la primera capa, a aproximadamente 17 ppm a la salida de la segunda capa, y a aproximadamente 20 ppm a la salida de la tercera capa de la capa de catalizador. Por otro lado, la concentración de SO_3 del Ejemplo de prueba 8 se aumentó de 10 ppm a aproximadamente 11 ppm a la salida de la primera capa, a aproximadamente 12 ppm a la salida de la segunda capa, y a aproximadamente 14 ppm a la salida de la tercera capa de la capa de catalizador.

A partir de estos resultados, se sabe que si se aumenta el número de las capas de catalizador o que si los catalizadores se regeneran en una máquina real, la cantidad de catalizador aumenta y, por tanto, aumenta concentración de SO_3 . Sin embargo, se verificó que el aumento de SO_3 en el gas de escape de combustión que se podría producir debido a la adición de un catalizador podría evitarse añadiendo C_3H_6 al gas de escape de combustión como reductor de SO_3 incluso en el caso en el que el número de las capas de catalizador se hubiera aumentado en una máquina real. Además, se verificó que el aumento de SO_3 en el gas de escape podría evitarse añadiendo C_3H_6 al gas de escape como reductor de SO_3 incluso si los catalizadores se hubieran regenerado en una máquina real.

[Ejemplo 4]

El efecto del reductor de SO_3 (el segundo aditivo) para reducir SO_3 a SO_2 se examinó para un caso de un catalizador de desnitrificación con una composición diferente de las anteriores.

(Preparación del catalizador B)

Como fuente de titanio, se preparó una solución acuosa de sulfato de titanilo en ácido sulfúrico, se añadió amoniaco acuoso al agua, se añadió adicionalmente sol de sílice, y la solución acuosa previamente preparada de sulfato de titanilo en ácido sulfúrico se añadió gradualmente gota a gota a la solución para obtener gel de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. El gel se filtró, y el residuo se lavó con agua y luego se secó a 200 °C durante 10 horas. A continuación, el producto obtenido se coció a 600 °C durante 6 horas en una atmósfera de aire y se trituró adicionalmente usando una trituradora, y luego se clasificó usando un clasificador para obtener un cuerpo de polvo con un tamaño medio de partícula de 10 μm . Se añadió paratungstato de amonio ($(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{46}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y se disolvió en una solución de monoetanolamina, luego se disolvió metavanadato de amonio (NH_3VO_3) en la misma para obtener una solución homogénea. Se añadió el polvo de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ y se mezcló en esta solución, y se formó un panel de 150 mm por extrusión usando una máquina de moldeo por extrusión.

(Prueba III de rendimiento de reducción de SO₃ y de rendimiento de desnitrificación)

Se usó como Ejemplo de prueba 9 un caso en el que la relación de porcentaje de SiO₂/(TiO₂ + SiO₂) del catalizador B era de 5 % y se usó como Ejemplo de prueba 10 un caso en el que la relación de porcentaje de SiO₂/(TiO₂ + SiO₂) era de 14 %. De forma similar al Ejemplo 1, se prepararon dos piezas en las que se combinaron en serie tres piezas de catalizadores B, y la concentración de SO₃ y la concentración de NO_x se midieron a la salida de la primera capa, a la salida de la segunda capa, y a la salida de la tercera capa de la capa de catalizador. En el Ejemplo de prueba 9 y el Ejemplo de prueba 10, se añadió propileno (C₃H₆) como un reductor de SO₃. Las condiciones fueron las mismas que las del Ejemplo 1.

La Fig. 9 muestra la variación de la concentración de NO_x (%) y la concentración de SO₃ (%) en el gas de escape en las respectivas salidas de la capa de catalizador. Haciendo referencia a la Fig. 9, la concentración de NO_x en el gas de escape de los Ejemplos de prueba 9 y 10 se redujo de 150 ppm a aproximadamente 40 ppm a la salida de la primera capa, a aproximadamente 10 ppm a la salida de la segunda capa, y a aproximadamente 5 ppm a la salida de la tercera capa de la capa de catalizador. La concentración de SO₃ en el gas de escape del Ejemplo de prueba 9 se redujo de 10 ppm a aproximadamente 8 ppm a la salida de la primera capa, a aproximadamente 6 ppm a la salida de la segunda capa, y a aproximadamente 7 ppm a la salida de la tercera capa de la capa de catalizador. Por el contrario, la concentración de SO₃ del Ejemplo de prueba 10 se redujo de 10 ppm a aproximadamente 7 ppm a la salida de la primera capa, a aproximadamente 4 ppm a la salida de la segunda capa, y a aproximadamente 4 ppm a la salida de la tercera capa de la capa de catalizador.

(Análisis de la velocidad de oxidación de SO₂)

A continuación, de forma similar a la preparación en los Ejemplos de prueba 9 y 10, se prepararon nuevamente los Ejemplos de prueba 11 y 12 de modo que la relación de porcentaje de SiO₂/(TiO₂ + SiO₂) resultara 12 % y 21 %, respectivamente. Las relaciones de la velocidad de oxidación de SO₂ de los Ejemplos 9 a 12 se calcularon basándose en la variación de la concentración de SO₃ en los casos en los que no se suministró propileno, y basándose en las relaciones calculadas, se examinaron las relaciones de la velocidad de oxidación de SO₂ en la variación de la relación de porcentaje de SiO₂/(TiO₂ + SiO₂).

La Fig. 10 muestra las relaciones de la velocidad de oxidación de SO₂ en la variación de la relación de porcentaje de SiO₂/(TiO₂ + SiO₂). Haciendo referencia a la Fig. 10, en el Ejemplo de prueba 9, en el que la relación de porcentaje de SiO₂/(TiO₂ + SiO₂) en el catalizador era de 5 %, la relación de la velocidad de oxidación de SO₂ era de 1. Por otro lado, en el Ejemplo de prueba 11, en el que la relación de porcentaje de SiO₂/(TiO₂ + SiO₂) en el catalizador era de 12 %, la relación de la velocidad de oxidación de SO₂ se redujo a aproximadamente 0,5; en el Ejemplo de prueba 10, en el que la relación de porcentaje anterior era de 14 %, la relación de la velocidad de oxidación de SO₂ se redujo a aproximadamente 0,46; y en el Ejemplo de prueba 12, en el que la relación de porcentaje anterior era de 21%, la relación de la velocidad de oxidación de SO₂ se redujo a aproximadamente 0,45.

A partir de estos resultados, la relación de la velocidad de oxidación de SO₂ fue menor para los casos en los que la relación de porcentaje de SiO₂/(TiO₂ + SiO₂) en el catalizador era de 12 % a 21 % que en el caso en el que la relación de porcentaje de SiO₂/(TiO₂ + SiO₂) en el catalizador era de 5 %, y se entiende que se prefieren los casos anteriores en términos de reducción de SO₃. Además, se sabe que la relación de la velocidad de oxidación de SO₂ aumenta notablemente en el intervalo de la relación de porcentaje de SiO₂/(TiO₂ + SiO₂) que supera el 12 %. Por consiguiente, se entiende que si la relación de TiO₂ en el catalizador es alta, la velocidad de oxidación de SO₂ se hará alta, y por tanto, las reacciones de oxidación progresan rápidamente, y que si la relación de TiO₂ en el catalizador es alta, la concentración de SO₃ en el gas de escape se ve afectada. Además, se entiende que en un catalizador de desnitrificación en el que la relación de SiO₂ es alta, si la cantidad de vanadio en los componentes activos es la misma, la velocidad de oxidación de SO₂ se reduce, y por tanto, el efecto de C₃H₆ para reducir SO₃ a SO₂ aumenta. Además, se entiende que aunque TiO₂ es un componente de fibra de vidrio, que es un agente conservador de forma para conservar la forma de panel, TiO₂ no contribuye a la reducción de la velocidad de oxidación de SO₂, que se implementa por los componentes activos tales como vanadio. Por consiguiente, se entiende que es necesario ajustar la relación entre TiO₂ y SiO₂ en el disolvente por separado del ajuste de la carga del reductor de SO₃, y que se prefiere que la relación de porcentaje de SiO₂/(TiO₂ + SiO₂) en el óxido complejo TiO₂-SiO₂ se encuentre en un intervalo de 5 % a 60 %, más preferentemente en el intervalo del 12 % al 21 %.

[Ejemplo 5]

Se examinó la variación de la concentración de SO₃ en un gas de escape que se produce debido al reductor de SO₃ (el segundo aditivo) cuando se instalan adicionalmente un aparato de desnitrificación de tipo seco y un aparato de reducción de SO₃ (el segundo dispositivo de adición) en una planta de generación de energía a carbón existente en la que no se ha instalado un aparato de desnitrificación de tipo seco hasta entonces.

Suponiendo que un aparato de desnitrificación que incluye un catalizador A y un dispositivo de reducción de SO₃ se ha instalado adicionalmente en una planta de generación de energía a carbón existente, se estimó la concentración de SO₃. Las condiciones de prueba fueron similares a las del Ejemplo 1 excepto que la carga de C₃H₆ era de 1,5:1

en una relación molar de $C_3H_6:SO_3$.

La Fig. 11 muestra la variación de la concentración de SO_3 (ppm) a través del aparato de desnitrificación en la planta antes y después de que se hayan instalado adicionalmente el aparato de desnitrificación y el aparato de reducción de SO_3 . Haciendo referencia a la Fig. 11, la concentración de SO_3 antes de instalar adicionalmente el aparato de desnitrificación era de 12 ppm, y la concentración de SO_3 después de instalar adicionalmente el aparato de desnitrificación era de 20 ppm. La concentración de SO_3 después de instalar adicionalmente el aparato de desnitrificación y el segundo dispositivo de adición era de 8 ppm.

A partir de los resultados anteriores se verificó que aunque la temperatura de recuperación de calor por el precalentador de aire se determina generalmente en consideración del intercambio de calor en la planta, la concentración de SO_3 aumentaría si se instala adicionalmente un aparato de desnitrificación. Por consiguiente, el funcionamiento continuo de la planta puede verse afectado por la caída de presión que puede producirse debido a la corrosión del precalentador de aire y la acumulación de cenizas. Sin embargo, el SO_3 puede reducirse al menos en una cantidad igual o mayor que la cantidad de concentración aumentada de SO_3 instalando adicionalmente el segundo dispositivo de adición además del aparato de desnitrificación y suministrando C_3H_6 de la corriente frontal del aparato de desnitrificación. Se sabe que como resultado, se permite que la planta funcione continuamente de forma similar al funcionamiento de la planta realizada antes de la instalación adicional del aparato de desnitrificación.

[Ejemplo 6]

A continuación, se examinó las influencias del reductor de SO_3 a la caída de presión, que se puede producir si el catalizador del aparato de desnitrificación se ha degradado y la cantidad de amoníaco filtrado correspondiente a la parte de NO_x sin reaccionar en el tratamiento de NO_x en la planta de generación de energía a carbón en la que se había instalado adicionalmente el aparato de desnitrificación y el dispositivo de reducción de SO_3 (el segundo dispositivo de adición).

En una planta similar a la del Ejemplo 5, se midieron la concentración de NH_3 filtrado y la concentración de SO_3 en el gas de escape de combustión, y se calculó una relación de aumento de la caída de presión dentro del precalentador de aire dispuesto en un lado de la corriente posterior del mismo. Además, se supuso que C_3H_6 se suministraba periódicamente desde las aguas arriba del aparato de desnitrificación como el reductor de SO_3 para disminuir la concentración de SO_3 hasta un valor de referencia para el NH_3 continuo filtrado o inferior (p. ej., a 3 ppm o inferior). La cantidad de NH_3 filtrado en el gas de escape de combustión se midió mediante un método de análisis por cromatografía iónica, y la concentración de SO_3 se midió por el método de titulación de deposición. La relación de aumento de la caída de presión se determinó basándose en la caída de presión en el objetivo de medición PA.

La Fig. 12 (a) muestra la relación de aumento de caída de presión en una planta convencional y la Fig 12(b) muestra la concentración de NH_3 (ppm) filtrado y la concentración de SO_3 (ppm) en la planta convencional. La Fig. 13 (a) muestra la relación de aumento de la caída de presión en el caso en el que C_3H_6 se suministraba periódicamente como el reductor de SO_3 y la Fig 13(b) muestra la cantidad de amoníaco filtrado (ppm) y la concentración de SO_3 (ppm) en la planta. Haciendo referencia a las Figs. 12(a) y 12(b), cuando aumentó la cantidad de amoníaco filtrado, la relación de aumento de la caída de presión en el precalentador de aire aumentó de aproximadamente 1,7 a aproximadamente 2,25, y el precalentador de aire se lavó con agua. Por otro lado, como se muestra en las Figs. 13(a) y 13(b), incluso si la cantidad de amoníaco filtrado hubiera aumentado, la concentración de SO_3 se redujo a aproximadamente 3 ppm mediante la adición de C_3H_6 , y la relación de aumento de la caída de presión en el precalentador de aire fue de aproximadamente 1,5 o inferior.

Si la cantidad de amoníaco filtrado generado a partir de la fracción sin reaccionar del aparato de desnitrificación aumenta, el amoníaco filtrado generalmente reacciona con SO_3 concentrado en el gas de escape de combustión, y por tanto, el sulfato ácido de amonio se precipita. El nivel de cenizas acumuladas en el precalentador de aire aumenta bruscamente debido principalmente al sulfato ácido de amonio precipitado y, por tanto, la caída de presión puede aumentar. Por consiguiente, se hace necesario detener la planta. Sin embargo, del resultado anterior se entiende que la cantidad de SO_3 , que es la materia objetivo de la reacción, puede reducirse instalando el segundo dispositivo de adición que se instala incluso si la cantidad de amoníaco filtrado ha aumentado. Con esta configuración, puede suprimirse la precipitación del sulfato ácido de amonio, que puede ser la causa principal del aumento de cenizas acumuladas. Como resultado, se verificó que la planta puede funcionar de forma estable durante un largo periodo de tiempo.

[Ejemplo 7]

A continuación, se examinó la variación de la concentración de SO_3 en un gas de escape de combustión que se puede producir debido a la variación de la concentración de C_3H_6 en una planta de generación de energía a carbón en la que se ha instalado adicionalmente el aparato de desnitrificación y el dispositivo de reducción de SO_3 (el segundo dispositivo de adición).

En una planta similar a la del Ejemplo 5, la concentración de SO_3 se midió mediante un método de titulación de

neutralización de forma similar al Ejemplo 5 y basándose en los valores de medición, se examinó el efecto sobre la concentración de SO₃ logrado debido a la variada concentración de C₃H₆.

La Fig 14. muestra la variación de la concentración de SO₃ (ppm) que se produce con relación a diversas concentraciones de C₃H₆ (ppm) suministrado en los casos en los que la concentración de SO₃ a la entrada de la capa de catalizador era de 10 ppm y 20 ppm. Haciendo referencia a la Fig. 14, cuando la concentración de SO₃ en el gas de escape de combustión a la entrada de la capa de catalizador era de 10 ppm, la concentración de SO₃ a la entrada de la capa de catalizador se redujo a 9 ppm para la concentración del C₃H₆ suministrado de 10 ppm; a aproximadamente 8 ppm para la concentración de C₃H₆ suministrado de 20 ppm; a aproximadamente 4,5 ppm para la concentración de C₃H₆ suministrado de 30 ppm; a aproximadamente 2 ppm para la concentración de C₃H₆ suministrado de 40 ppm; y a aproximadamente 1 ppm para la concentración de C₃H₆ suministrado de 50 ppm. Cuando la concentración de SO₃ en el gas de escape de combustión a la entrada de la capa de catalizador era de 20 ppm, la concentración de SO₃ a la entrada de la capa de catalizador se redujo a 23 ppm para la concentración del C₃H₆ suministrado de 10 ppm; a aproximadamente 18 ppm para la concentración de C₃H₆ suministrado de 20 ppm; a aproximadamente 14 ppm para la concentración de C₃H₆ suministrado de 30 ppm; a aproximadamente 10 ppm para la concentración de C₃H₆ suministrado de 40 ppm; y a aproximadamente 5,5 ppm para la concentración de C₃H₆ suministrado de 50 ppm.

A partir de los resultados anteriores se sabe que a medida que se aumenta la cantidad de C₃H₆ suministrado como el reductor de SO₃ (es decir, a medida que la concentración de C₃H₆ se aumenta), la concentración de SO₃ en el gas de escape de combustión puede reducirse más. También se sabe que se puede lograr un efecto de reducción más notable para una alta concentración de SO₃ a la entrada de la capa de catalizador de 20 ppm que para la menor concentración de 10 ppm. Además, si la concentración de SO₃ a la entrada de la capa de catalizador es de 10 ppm, la concentración de C₃H₆ suministrado es preferentemente más de 20 ppm, más preferentemente 30 ppm o más, y aún más preferentemente de 40 ppm a 50 ppm. Además, a partir de estos resultados se sabe que si la concentración de SO₃ a la entrada de la capa de catalizador es de 20 ppm, la concentración de C₃H₆ suministrado es preferentemente más de 10 ppm, más preferentemente de 20 ppm a 50 ppm, aún más preferentemente de 30 ppm a 50 ppm, y particularmente más preferentemente de 40 ppm a 50 ppm.

[Ejemplo 8]

Se examinó el efecto para reducir SO₃ a SO₂ en un catalizador A con respecto a la composición de un compuesto de hidrocarburo en el caso en el que se usaron hidrocarburos distintos de propileno que tienen diferentes composiciones como reductor de SO₃ (el segundo aditivo).

(Preparación de los Ejemplos de prueba 13 a 20)

Se usó como Ejemplo de prueba 13 un caso en el que el metanol (CH₃OH) fue usado como el segundo aditivo, Se usó como Ejemplo de prueba 14 un caso en el que el etanol (C₂H₅OH) fue usado como el segundo aditivo, y se usó un caso como Ejemplo de prueba 15 en el que el propano (C₃H₈) fue usado como el segundo aditivo. Además, se usó como Ejemplo de prueba 16 un caso en el que el etileno (C₂H₄) fue usado como el segundo aditivo, se usó como Ejemplo de prueba 17 un caso en el que el propileno (C₃H₆) fue usado como el segundo aditivo, se usó como Ejemplo de prueba 18 un caso en el que el 1-buteno (1-C₄H₈) fue usado como el segundo aditivo, se usó como Ejemplo de prueba 19 un caso en el que el 2-buteno (3-C₄H₈) fue usado como el segundo aditivo, y se usó un caso como Ejemplo de prueba 20 en el que el isobuteno (iso-C₄H₈) fue usado como el segundo aditivo.

(Prueba VI de rendimiento de reducción de SO₃)

Se añadieron reductores de SO₃ con diferentes composiciones al gas de escape de combustión respectivamente a los Ejemplos de prueba 13 a 20 y se dejó que el gas de escape de combustión atravesara las capas de catalizador constituidas por los catalizadores de SO₃ e instaladas en el aparato de desnitrificación y el dispositivo de reducción de SO₃ similares a los del Ejemplo 5 y basándose en los resultados del mismo, se examinó la variación de la concentración de SO₃ en el gas de escape de combustión a VA = 12,73 N m³/m²·h. Las condiciones de prueba se muestran en la Tabla 3, y los resultados de la prueba se muestran en la Fig. 15. La concentración de SO₃ se analizó después de realizarse el muestreo, y la tasa de reducción de SO₃ se determinó de la siguiente manera. La carga de C₃H₆ era de 3,6:1 en una relación molar de C₃H₆:SO₃.

$$\text{Tasa de reducción de SO}_3 \text{ (\%)} = (1 - \text{concentración de SO}_3 \text{ a la salida de la capa de catalizador} / \text{concentración de SO}_3 \text{ a la entrada de la capa de catalizador}) \times 100$$

[Tabla 3]

Condiciones de prueba III	
Cantidad de gas	300 NI/h
Ugs	0,167 mN/s.

VA		12,73 Nm ³ /(m ² ·h)
Temperatura del gas		380 °C
Propiedades del gas	NO _x	150 ppm
	SO _x	3000 ppm
	SO ₃	100 ppm
	O ₂	4 %
	CO ₂	10 %
	H ₂ O	10 %
	N ₂	Resto

La Fig. 15 muestra la tasa de reducción de SO₃ (%) a VA = 12,73 Nm³/m²·h en los Ejemplos de prueba 13 a 20. Haciendo referencia a la Fig. 15, la tasa de reducción de SO₃ del Ejemplo de prueba 13 en el que se usaron alcoholes fue de 4 %, y la tasa de reducción de SO₃ del Ejemplo de prueba 14 en el que se usaron alcoholes fue de 6 %. Por otro lado, la tasa de reducción de SO₃ del Ejemplo de prueba 15 en el que se usó hidrocarburo saturado fue de 7,2 %. La tasa de reducción de SO₃ del Ejemplo de prueba 16 en el que se usó hidrocarburo saturado fue de hasta un valor de 20,2 %. Además, la tasa de reducción de SO₃ del Ejemplo de prueba 17 que tiene una estructura alílica fue de 58,4 %; la tasa de reducción de SO₃ del Ejemplo de prueba 18 que tiene una estructura alílica fue de 50,2 %; la tasa de reducción de SO₃ del Ejemplo de prueba 19 que tiene una estructura alílica fue de 54,2 %; y la tasa de reducción de SO₃ del Ejemplo de prueba 20 que tiene una estructura alílica fue de 63,5 %, que muestra valores muy altos.

A partir de los resultados anteriores, se entiende que la concentración de SO₃ en el gas de escape de combustión puede reducirse más usando C₂H₄, C₃H₆, o C₄H₈, que son un hidrocarburo saturado o un hidrocarburo insaturado, como reductor de SO₃, en comparación con los casos en los que se usaron alcoholes tales como CH₃OH y C₂H₅OH. También se entiende que entre ellos, C₂H₄, C₃H₆, o C₄H₈, que es un hidrocarburo insaturado, se puede usar como reductor de SO₃ para reducir de manera eficaz la concentración de SO₃ en el gas de escape de combustión. Además, se entiende que la concentración de SO₃ en el gas de escape de combustión puede reducirse notablemente usando un hidrocarburo insaturado ≥3C que tiene una estructura alílica como reductor de SO₃. Se estimó que esto era debido a que la actividad de descomposición de los hidrocarburos insaturados ≥3C que tienen una estructura alílica es alta y su cuerpo intermedio tiene alta reactividad con SO₃.

A continuación, basándose en el modelo de reacción elemental en la superficie del catalizador descrito en los siguientes puntos 1 a 4, la energía de activación de la descomposición de C₂H₄, C₃H₈, y C₃H₆ como reductor de SO₃ se estimó por simulación molecular.

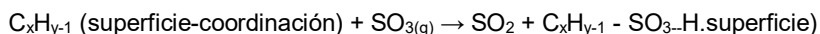
1. Reacción de adsorción de hidrocarburos



2. Reacción de descomposición de hidrocarburos (reacción de abstracción de hidrógeno)



3. Reacción con SO_{3(g)} (conversión en ácido sulfónico)



4. Descomposición de SO₃



La Fig. 16 muestra una relación entre la energía de activación de descomposición (kcal/mol) en la reacción de abstracción de hidrógeno de los hidrocarburos respectivos en la superficie del catalizador y la velocidad de reacción de reducción de SO₃ (Nm³/m²/h). Haciendo referencia a la Fig. 16, la constante de velocidad de reacción de la reducción de SO₃ de C₃H₈, es decir, un hidrocarburo saturado, era de 1,8, y la energía de activación de descomposición era de 89. la constante de velocidad de reacción de la reducción de SO₃ de C₂H₄, es decir, un hidrocarburo saturado, era de 3,0, y la energía de activación de descomposición era de 65. la constante de velocidad de reacción de la reducción de SO₃ de C₃H₆, es decir, un hidrocarburo insaturado ≥3C que tiene una estructura alílica, era de 11,2 y la energía de activación de descomposición era de 58.

A partir de los resultados anteriores, se sabe que la constante de velocidad de reacción de la reducción de SO₃ para la energía de activación de la descomposición de C₂H₄ tiene un valor mayor que la de un hidrocarburo saturado C₃H₈

5 y que el valor de la constante para C_3H_6 es incluso mayor. Además, se verificó que la energía de activación de descomposición y la constante de velocidad de reacción de reducción de SO_3 estaban correlacionadas. Se entiende que los resultados anteriores de los ejemplos se obtuvieron porque el doble enlace en la estructura alílica del reductor de SO_3 era fácil de descomponer. Además, se considera que debido a que la energía de activación de la descomposición de la estructura alílica es baja, el hidrógeno puede abstraerse fácilmente. Por consiguiente, se verificó que un reductor constituido por un hidrocarburo insaturado era eficaz, y que un hidrocarburo insaturado $\geq 3C$ que tiene una estructura alílica era más eficaz.

10 **Aplicabilidad industrial**

De acuerdo con el sistema de tratamiento de gases de escape y el método de tratamiento de gases de escape de la presente invención, se puede reducir NO_x en un gas de escape de combustión y la concentración de SO_3 se puede reducir más en comparación con la técnica anterior, y una planta puede funcionar de forma estable durante un largo periodo de tiempo.

15 **Lista de signos de referencia**

1, 10	Sistema de tratamiento de gases de escape
2	Caldera
20 3 ^a	Primer dispositivo de adición
3b	Segundo dispositivo de adición
3c	Tercer dispositivo de adición
4	Aparato de desnitrificación
5	Pre calentador de aire
25 6	Precipitador
7a, 7b	Dispositivo de recuperación de calor/recalentamiento
8	Aparato de desulfuración
9	Pila

REIVINDICACIONES

1. Un sistema de tratamiento de gases de escape (1, 10) para eliminar NO_x y SO_3 de un gas de escape de combustión que incluye NO_x y SO_3 , comprendiendo el sistema:
- 5 un primer dispositivo de adición (3a) que está configurado para añadir NH_3 al gas de escape de combustión; un segundo dispositivo de adición (3b) que está configurado para añadir un hidrocarburo olefínico 3C-5C (hidrocarburo insaturado) al gas de escape de combustión; y un aparato de desnitrificación y reducción de SO_3 (4) que está configurado para realizar simultáneamente la desnitrificación de NO_x y la reducción de SO_3 en el gas de escape de combustión y que está, además, configurado para reducir SO_3 a SO_2 en presencia del hidrocarburo olefínico 3C-5C, en el que dicho segundo dispositivo de adición (3b) está instalado cerca del primer dispositivo de adición (3a), y en el que dicho aparato de desnitrificación y reducción de SO_3 (4) está situado aguas abajo del primer dispositivo de adición (3a) y aguas abajo del segundo dispositivo de adición (3b) y contiene un catalizador que no incluye un metal noble.
2. El sistema de tratamiento de gases de escape de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el segundo dispositivo de adición (3b) está configurado para añadir al gas de escape de combustión un hidrocarburo olefínico que tiene una estructura alílica.
- 20 3. El sistema de tratamiento de gases de escape de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que el segundo dispositivo de adición (3b) está configurado para añadir C_3H_6 al gas de escape de combustión.
4. El sistema de tratamiento de gases de escape de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el segundo dispositivo de adición (3b) está configurado para controlar la carga de C_3H_6 de 0,1 a 2,0 en una relación molar de $\text{C}_3\text{H}_6/\text{SO}_3$.
- 25 5. El sistema de tratamiento de gases de escape de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el catalizador incluye como portador un óxido, un óxido mixto o un óxido complejo seleccionados de entre el grupo que consiste en TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ y $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$.
- 30 6. El sistema de tratamiento de gases de escape de acuerdo con la reivindicación 5, en el que SiO_2 en el óxido complejo $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ está contenido en un intervalo del 5 % al 60 % en una relación de porcentaje de $\text{SiO}_2/(\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2)$.
- 35 7. El sistema de tratamiento de gases de escape de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que además comprende:
- un precalentador de aire (5) que está dispuesto en un lado de la corriente posterior del aparato de desnitrificación y reducción de SO_3 (4) y que está configurado para recuperar calor del gas de escape de combustión; un precipitador eléctrico (6) que está dispuesto en un lado de la corriente posterior del precalentador de aire (5) y que está configurado para recoger polvo del gas de escape de combustión; y un aparato de desulfuración (8) que está dispuesto en un lado de la corriente posterior del precipitador eléctrico (6) y que está configurado para absorber y eliminar el SO_2 que queda en el gas de escape de combustión o que se obtiene mediante la reducción de SO_3 al poner en contacto el SO_2 con la suspensión formada a partir de carbonato de calcio.
- 40 45 8. El sistema de tratamiento de gases de escape de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el gas de escape de combustión es un gas de escape de una planta de generación de energía de combustible de baja calidad, comprendiendo además el sistema: un tercer dispositivo de adición (3c) que está dispuesto en un lado de la corriente frontal del precipitador eléctrico (6) y que está configurado para añadir adicionalmente NH_3 y/o CaCO_3 al gas de escape de combustión que incluye el SO_3 que queda en él como tercer aditivo.
- 50 9. Un método de tratamiento de gases de escape para eliminar NO_x y SO_3 en un gas de escape de combustión que incluye NO_x y SO_3 , comprendiendo el método: una etapa de desnitrificación y reducción de SO_3 de realizar simultáneamente la desnitrificación de NO_x y la reducción de SO_3 en el gas de escape de combustión mediante la adición al gas de escape de combustión de NH_3 que es un primer aditivo y un segundo aditivo que es un hidrocarburo olefínico 3C-5C (hidrocarburo insaturado) antes de poner en contacto el gas de escape de combustión con un catalizador que no incluye un metal noble.
- 55 60 10. El método de tratamiento de gases de escape de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el segundo aditivo es un hidrocarburo olefínico que tiene una estructura alílica.
11. El método de tratamiento de gases de escape de acuerdo con las reivindicaciones 9 o 10, en el que el hidrocarburo olefínico es C_3H_6 .
- 65

12. El método de tratamiento de gases de escape de acuerdo con la reivindicación 11, en el que una carga del C_3H_6 es de 0,1 a 2,0 en una relación molar de C_3H_6/SO_3 .
- 5 13. El método de tratamiento de gases de escape de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, en el que el catalizador incluye como portador un óxido, un óxido mixto o un óxido complejo seleccionados de entre el grupo que consiste en TiO_2 , TiO_2-SiO_2 , TiO_2-ZrO_2 y TiO_2-CeO_2 .
- 10 14. El método de tratamiento de gases de escape de acuerdo con la reivindicación 13, en el que SiO_2 en el óxido complejo de TiO_2-SiO_2 está contenido en un intervalo del 5 % al 60 % en una relación de porcentaje de $SiO_2/(TiO_2 + SiO_2)$.
- 15 15. El método de tratamiento de gases de escape de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 14, comprendiendo además el método:
- una etapa de precalentamiento de aire para recuperar calor del gas de escape de combustión que se ha sometido a la etapa de desnitrificación y reducción de SO_3 ;
- una etapa de precipitación para recoger polvo del gas de escape de combustión que se ha sometido a la etapa de precalentamiento de aire; y
- 20 una etapa de desnitrificación para absorber y eliminar el SO_2 que queda en el gas de escape de combustión que se ha sometido a la etapa de precipitación o que se obtiene mediante la reducción de SO_3 al poner en contacto el SO_2 con la suspensión formada a partir de carbonato de calcio.
- 25 16. El método de tratamiento de gases de escape de acuerdo con la reivindicación 15, en el que el gas de escape de combustión es un gas de escape de una planta de generación de energía de combustible de baja calidad, comprendiendo además el método:
- una tercera etapa de adición de añadir adicionalmente NH_3 al gas de escape de combustión antes de someterse a la etapa de precipitación que incluye el SO_3 que queda en él, como un tercer aditivo.

FIG.1

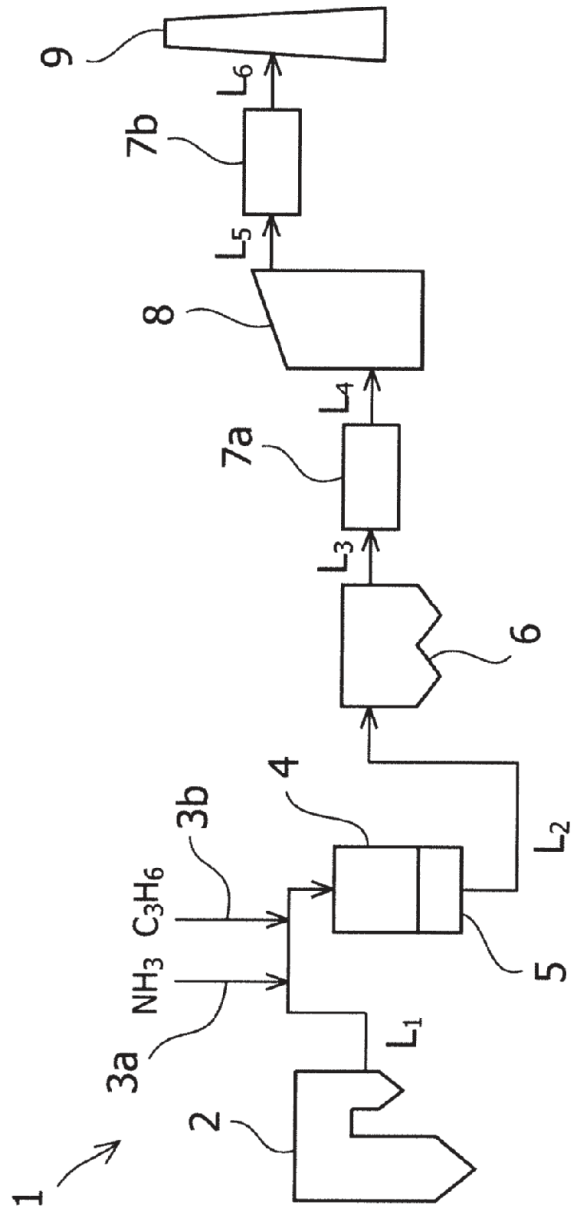


FIG.2

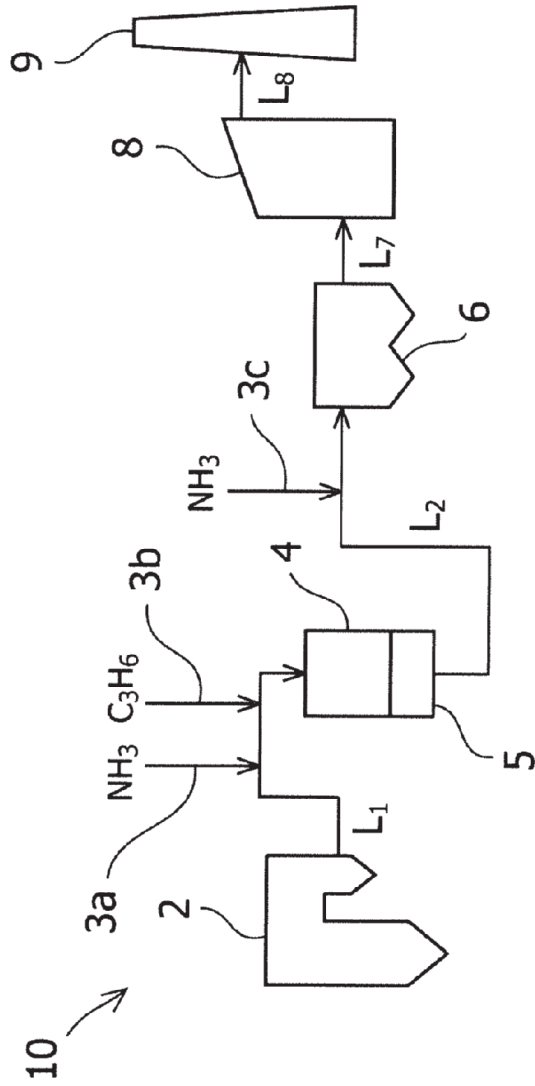


FIG.3

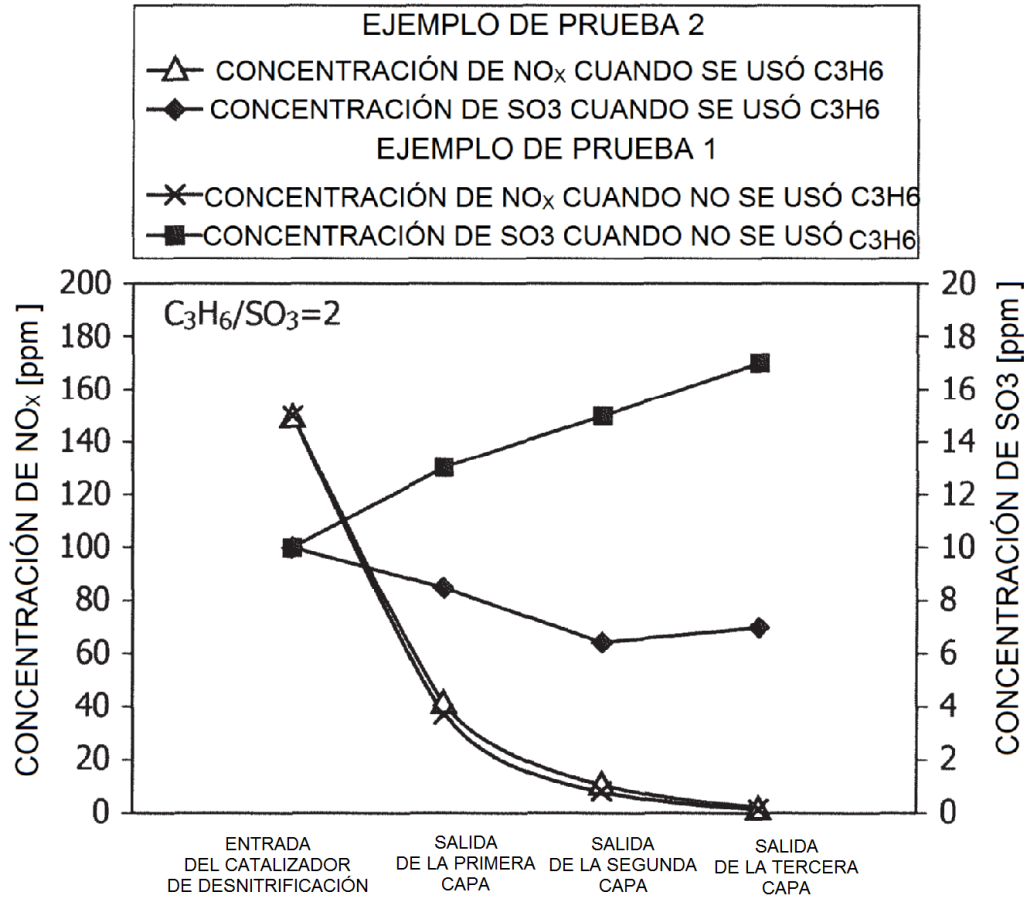


FIG.4

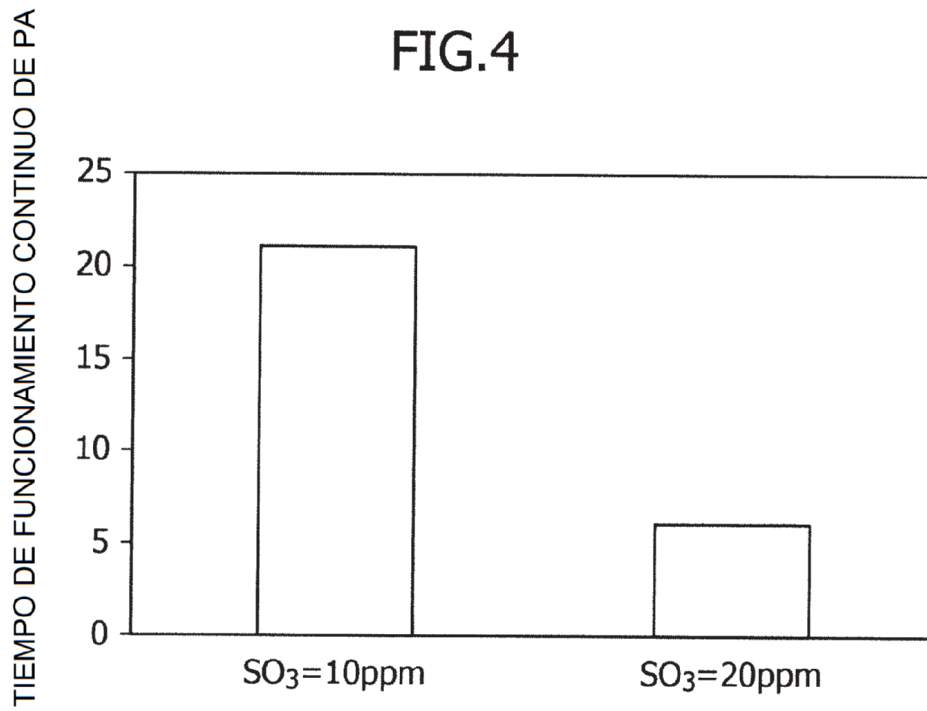


FIG.5

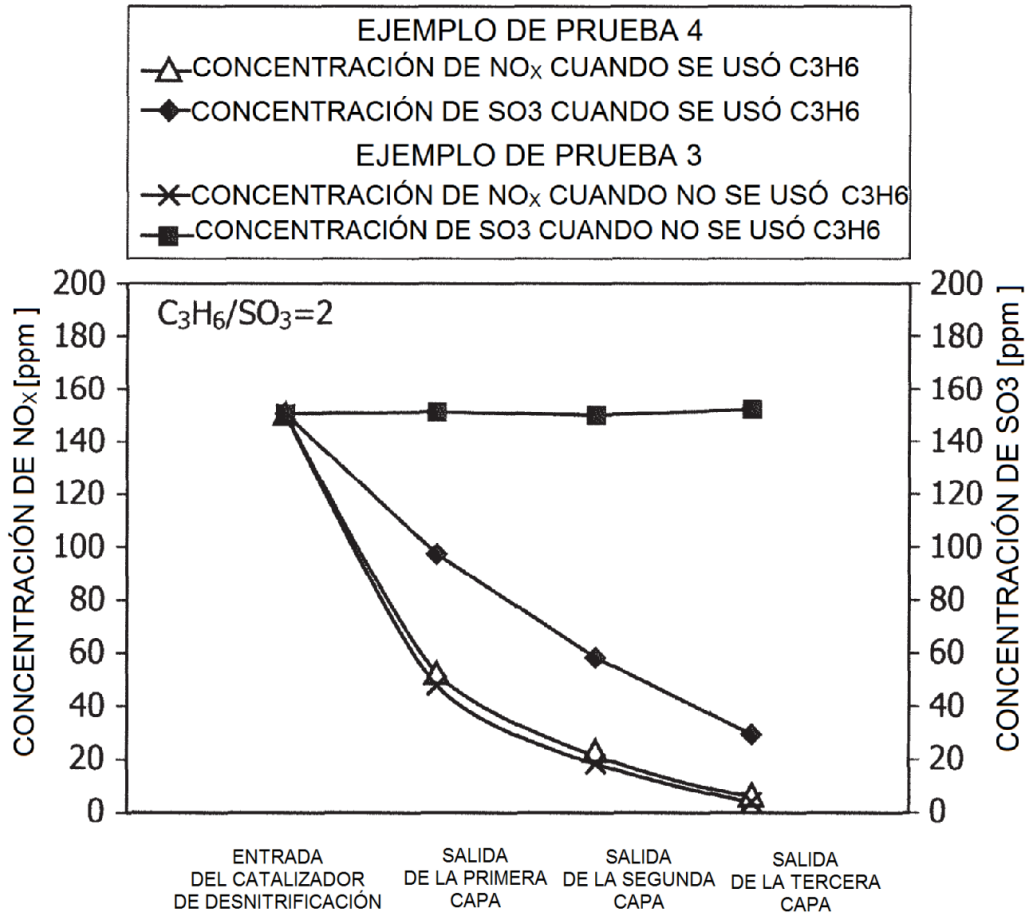


FIG.6

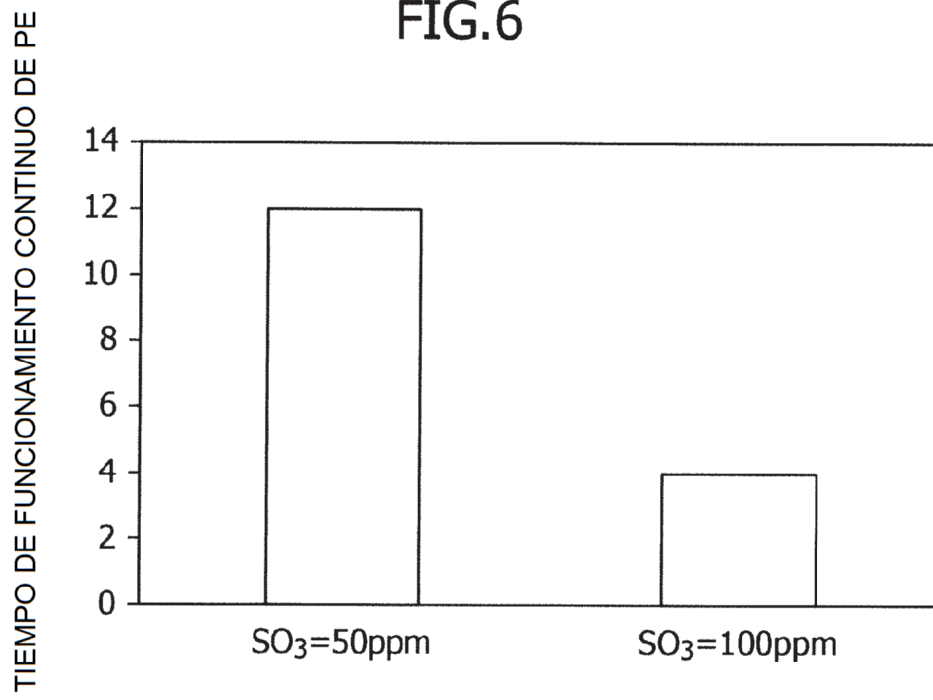


FIG.7

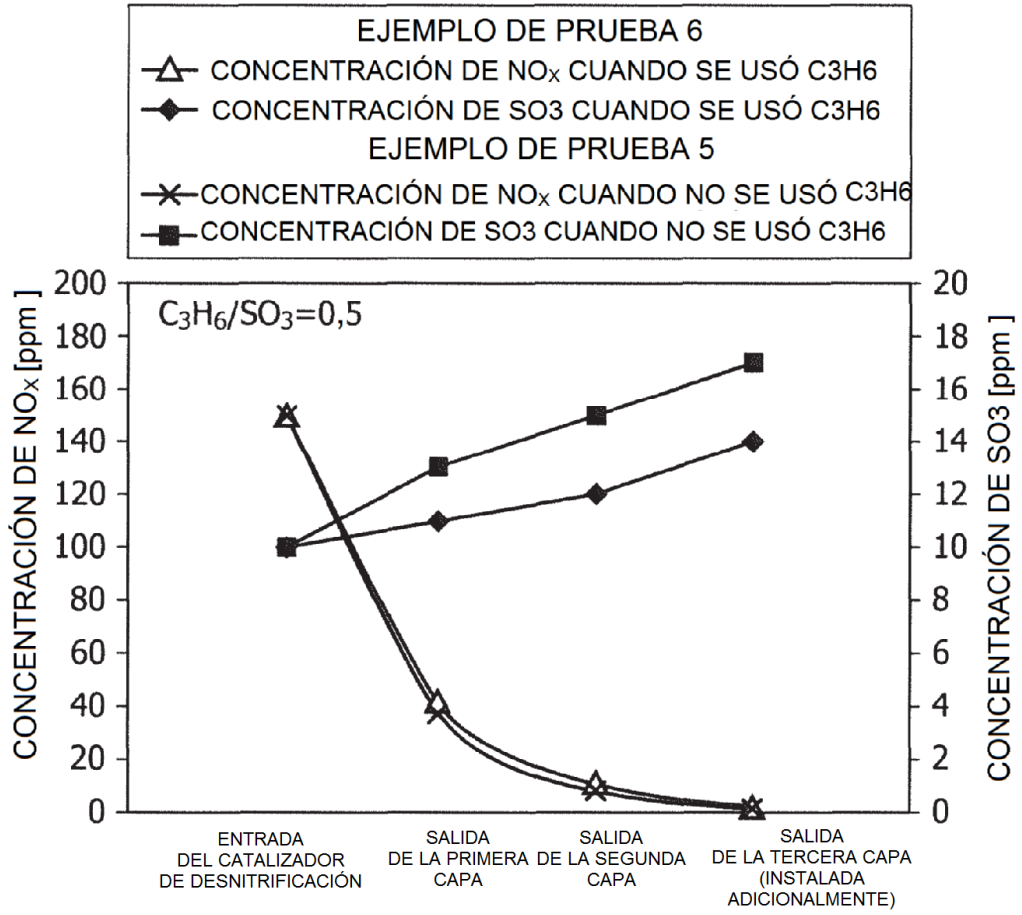


FIG.8

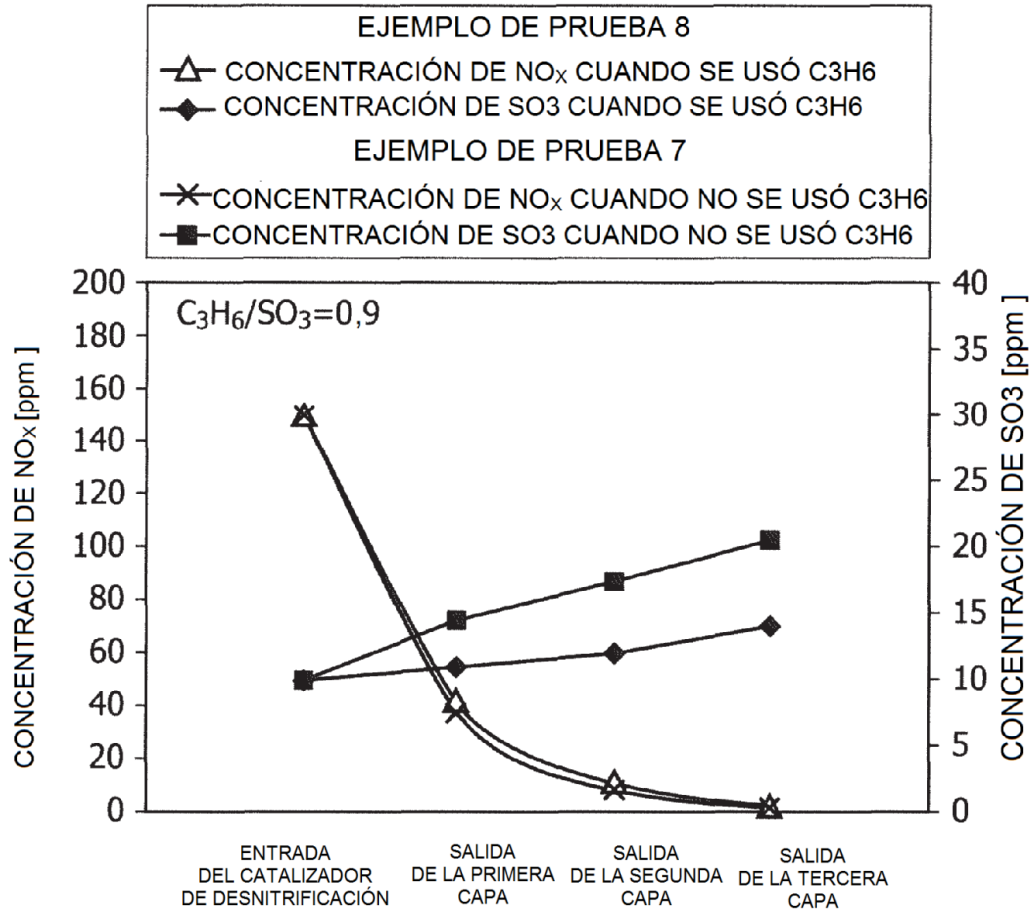
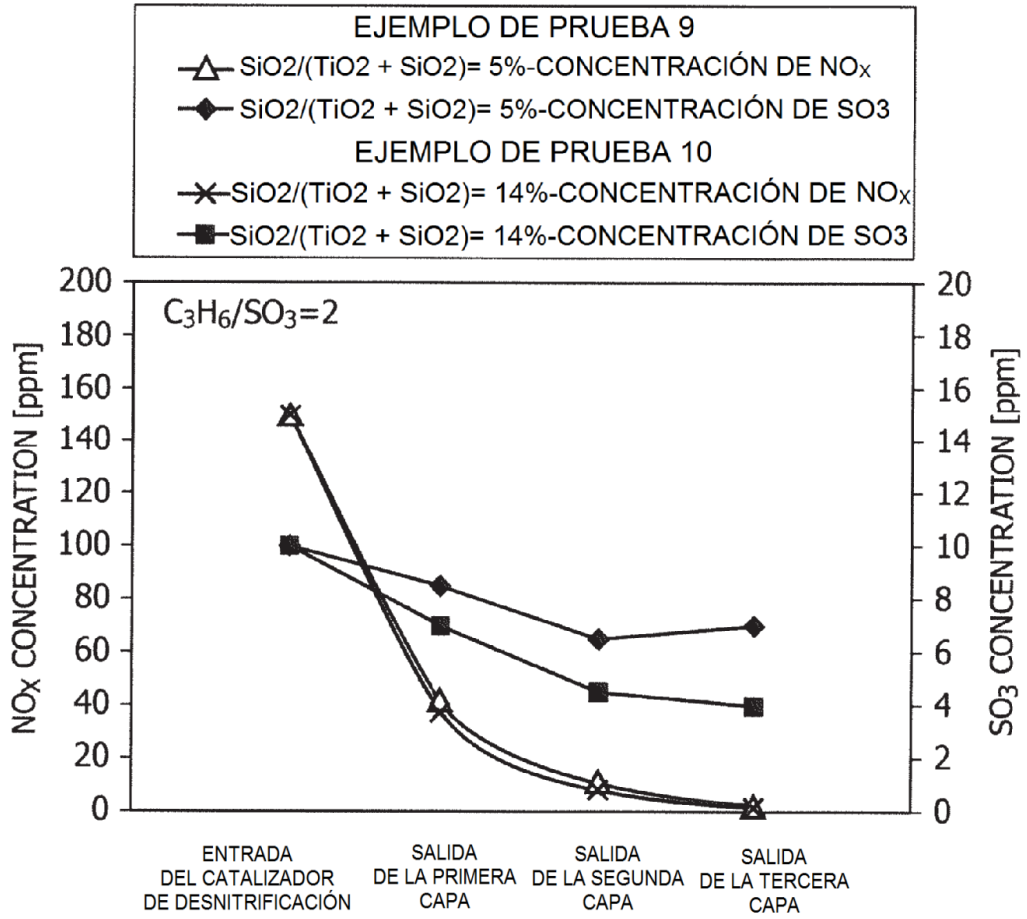


FIG.9



RELACIÓN DE LA VELOCIDAD DE OXIDACIÓN DE SO₂ [-]

FIG.10

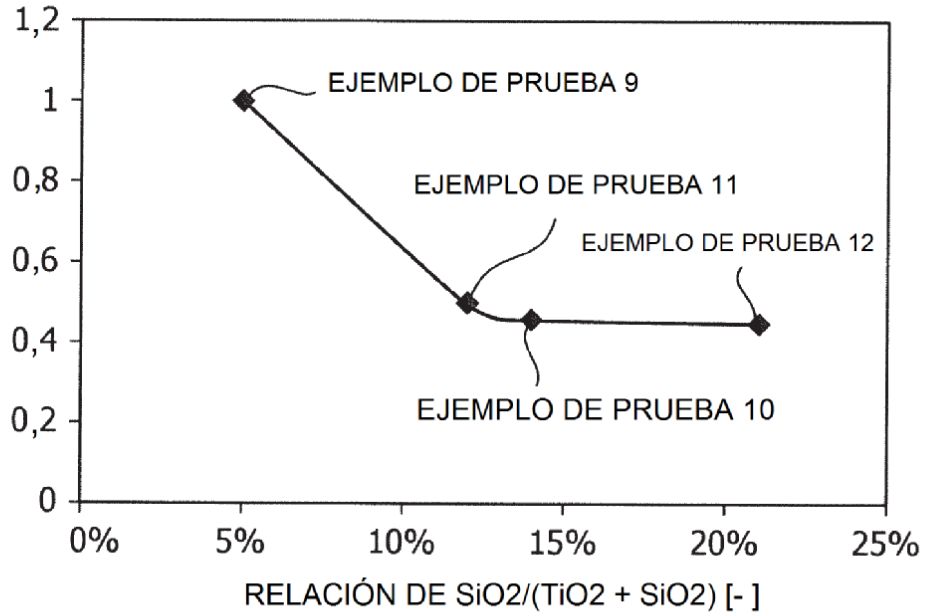


FIG.11

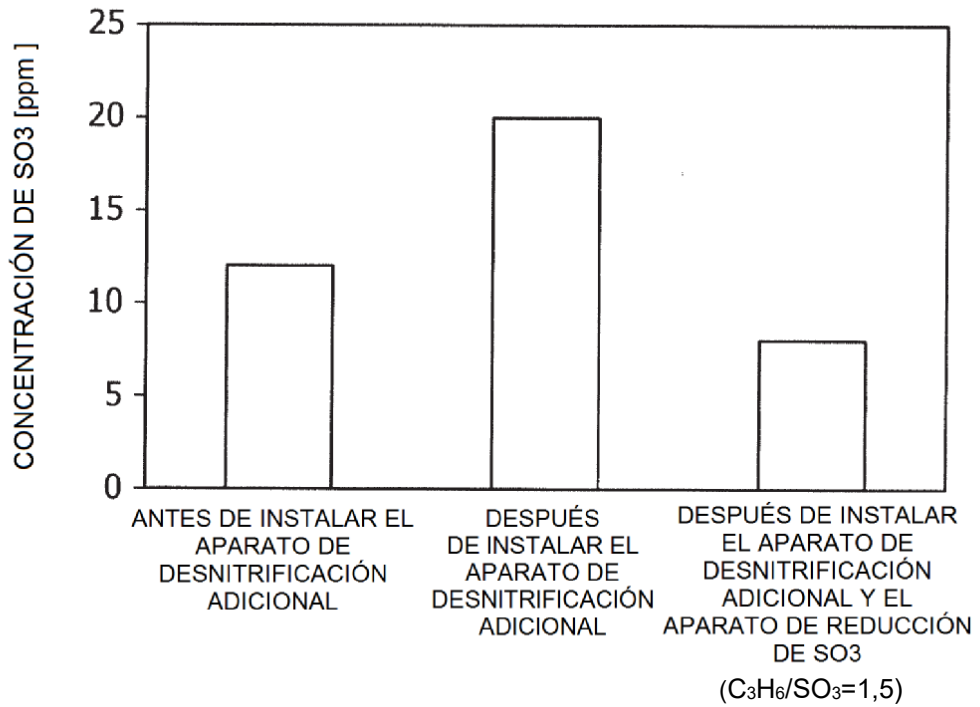


FIG.12(a)

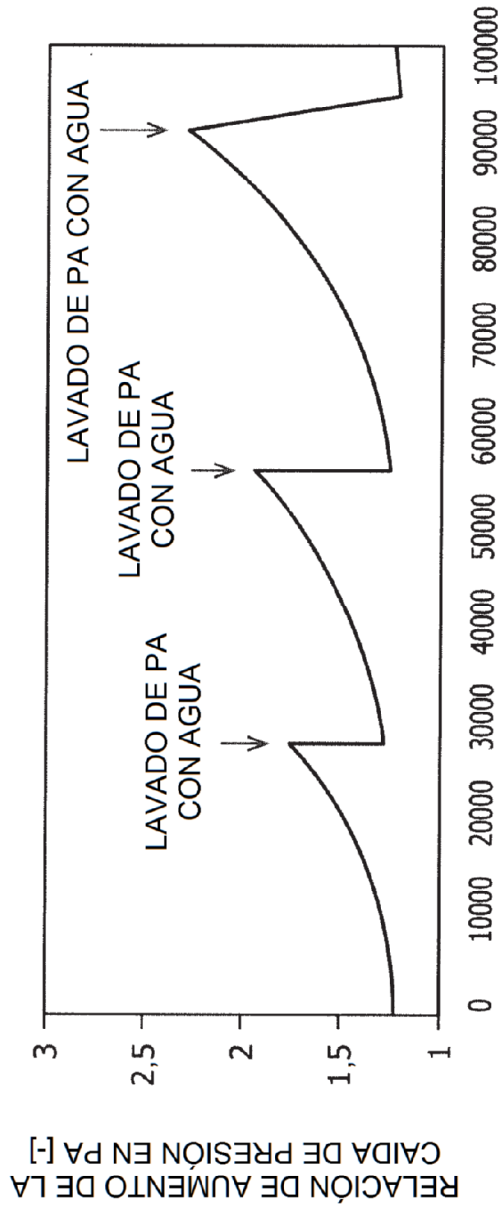


FIG.12(b)

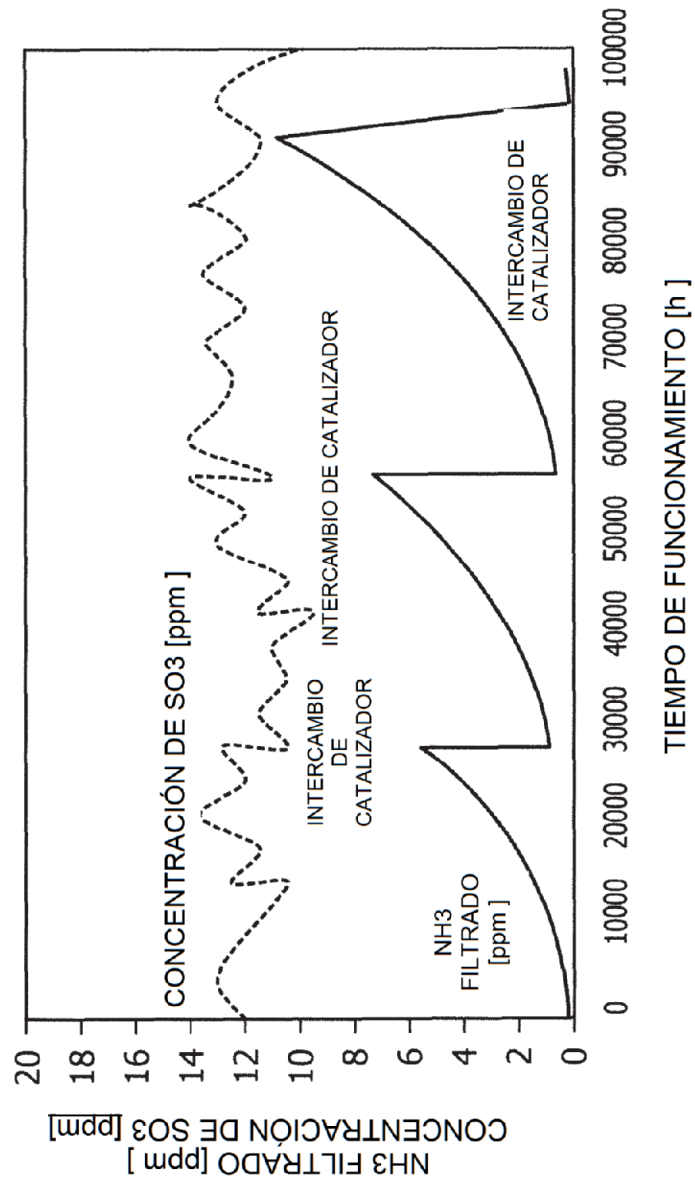


FIG.13(a)

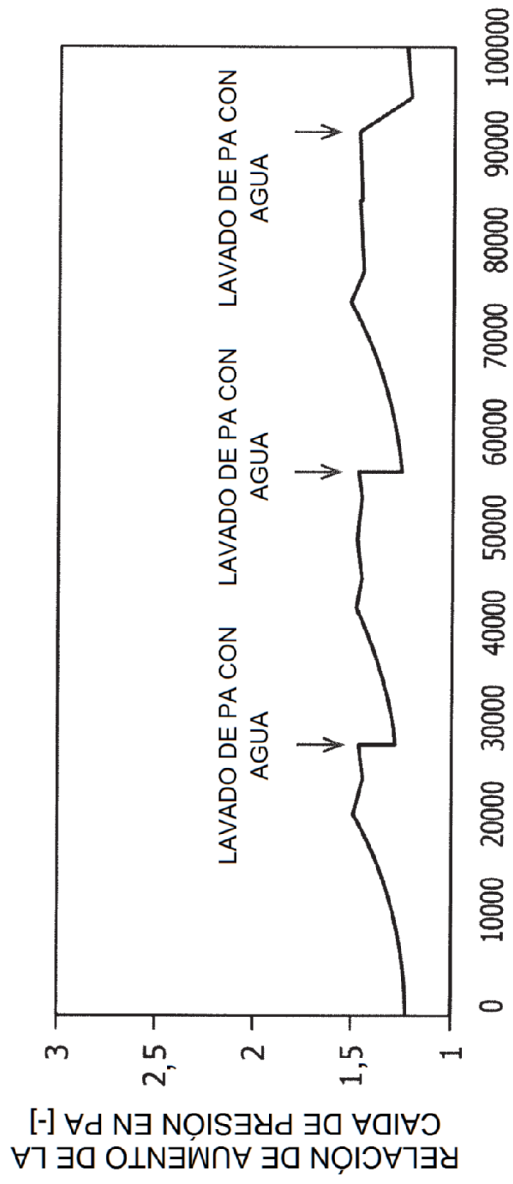


FIG.13(b)

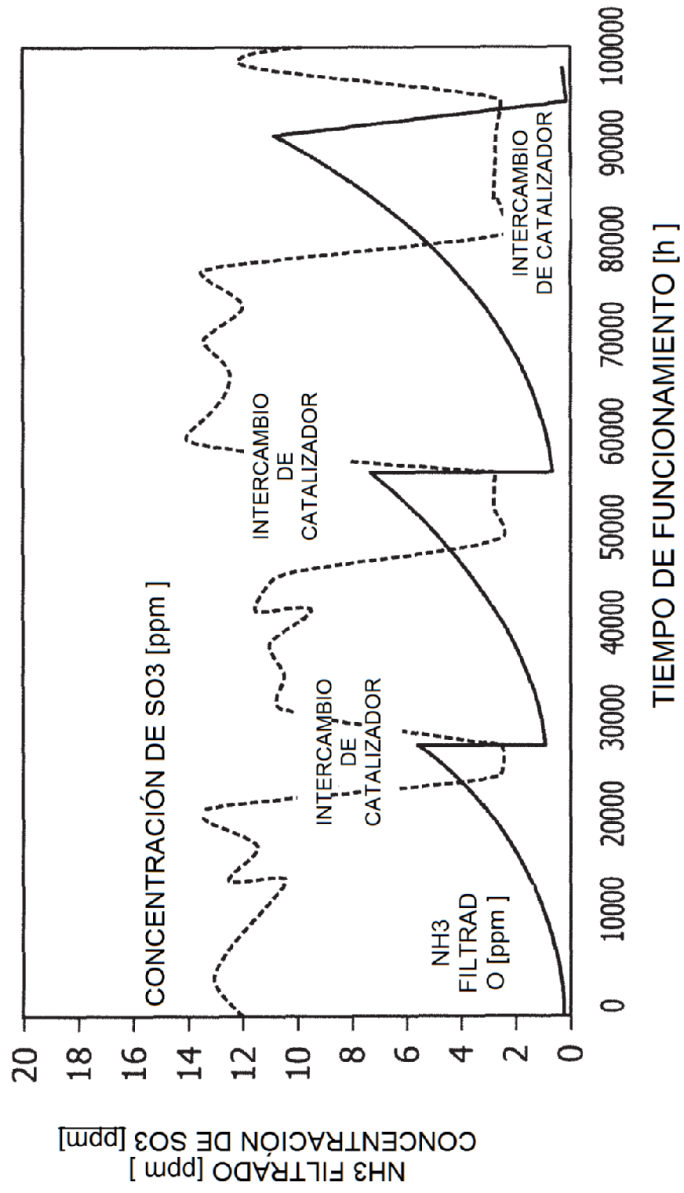


FIG.14

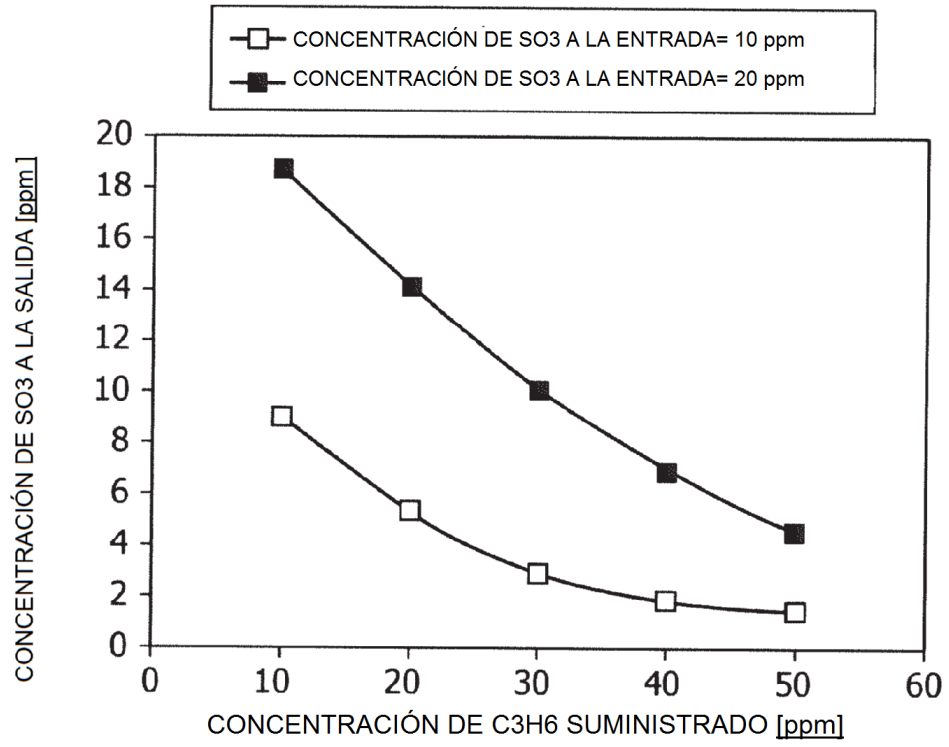


FIG.15

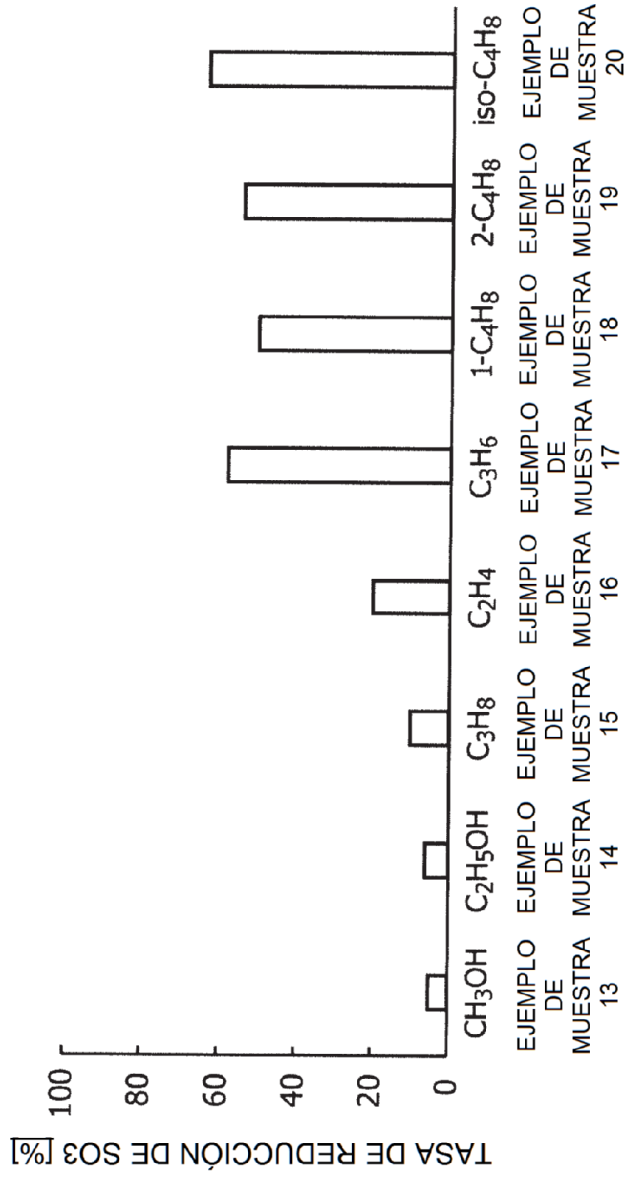


FIG.16

