

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 681 871**

51 Int. Cl.:

B01D 53/34 (2006.01)

B01D 53/86 (2006.01)

F23G 7/06 (2006.01)

F23G 7/07 (2006.01)

F27D 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.05.2016 E 16170694 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.03.2018 EP 3095505**

54 Título: **Procedimiento y sistema para la purificación de gases de escape cargados con óxidos de nitrógeno**

30 Prioridad:

20.05.2015 DE 102015108014

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

17.09.2018

73 Titular/es:

**CHEMISCH THERMISCHE PROZESSTECHNIK
GMBH (100.0%)
Schmiedlstr. 10
8042 Graz, AT**

72 Inventor/es:

**MÜLLEDER, CHRISTIAN y
ORTNER, FRANZ**

74 Agente/Representante:

CONTRERAS PÉREZ, Yahel

ES 2 681 871 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento y sistema para la purificación de gases de escape cargados con óxidos de nitrógeno

5 La invención se refiere a un procedimiento para la purificación de gases de escape cargados con óxidos de nitrógeno según el preámbulo de la reivindicación 1. También tiene como objeto un sistema para realizar el procedimiento.

Tal sistema es conocido a partir de los documentos DE 197 20 205 A1 así como US 5 589 142 A, EP 2 759 329 A1 y
 10 US 2011/081285 A1. Dado que la purificación de óxidos de nitrógeno por adición de un agente reductor también se denomina reducción catalítica selectiva, el sistema también es referido como sistema SCR ("Selective Catalytic Reduction"). En este caso, los óxidos de nitrógeno NO_x (principalmente monóxido de nitrógeno NO y dióxido de nitrógeno NO₂) contenidos en el gas de escape son convertidos catalíticamente en nitrógeno y agua con el agente reductor a una temperatura de 200 a 450 °C.

15 El sistema SCR conocido tiene un primer reactor con dos cámaras acumuladoras de calor rellenas de una masa acumuladora de calor. El gas de partida es precalentado en una cámara acumuladora de calor, recalentado en la cámara de combustión y suministrado entonces a un segundo reactor con el catalizador de reducción después de suministrar el agente reductor. Con el gas purificado caliente y desnitrificado que sale del reactor, la masa
 20 acumuladora de calor es calentada en la segunda cámara acumuladora de calor del primer reactor. A continuación es conmutado, es decir, un gas de partida a contracorriente es suministrado entonces a la segunda cámara acumuladora de calor y a la primera cámara acumuladora de calor gas purificado caliente y desnitrificado, etc.

El sistema conocido requiere, entre otras cosas, un gasto considerable en equipos debido al reactor SCR separado y
 25 el suministro del agente reductor al gas de escape que sale de la cámara de combustión. Además, cuando la cámara acumuladora de calor a la que el gas de partida ha sido suministrado es conmutada a gas purificado, el volumen de gas de partida existente en esta cámara es desplazado al canal de gas purificado, reduciéndose por tanto la eficiencia de la desnitrificación notablemente.

30 El catalizador SCR usado con más frecuencia contiene como componente principal (material de soporte) óxido de titanio. Constituyentes secundarios son pentóxido de vanadio y tungsteno y, opcionalmente, también compuestos de molibdeno. Por ejemplo, en el documento JP 76-68907 se describe un catalizador consistente en compuestos de B y Nb como componentes activos en un soporte de TiO₂. Un catalizador descrito en el documento DE 38 21 480
 35 contiene TiO₂, V, Mo y/o W y Zn. En el documento DE 26 17 744 también se especifica el estaño como un componente activo opcional. Sin embargo, se han descrito también un gran número de otras composiciones catalizadoras tales como Fe y soportes oxidicos (EP 0 667 181 A1), distintos componentes activos de soportes de zeolitas, por ejemplo, Ce (WO/17949) Cu (DE 44 13 359), Ag y Pt (EP 0 682 975 A1) o incluso simples catalizadores de óxido de metal, por ejemplo, una espinela ZnAl₂O₄ (EP 0 676 232 A1). En los catalizadores SCR también resulta adecuada una reducción de dioxina y furano (WO91/04780).

40 A partir del documento DE 199 05 733 B4 es conocido un sistema de postcombustión catalítico regenerativo que utiliza 2n+1 parejas de cámaras acumuladoras de calor conectadas cada una a una cámara de conmutación, donde n es un número entero mayor que 0. Para el precalentamiento, el gas de partida a purificar es suministrado
 45 alternativamente a la masa acumuladora de calor calentada de n parejas de cámaras acumuladoras de calor y el gas purificado caliente desnitrificado a contracorriente de la masa acumuladora de calor de otras n parejas de cámaras acumuladoras de calor. De este modo, una pareja de cámaras acumuladoras de calor es barrida. La reducción de los óxidos de nitrógeno con el agente reductor se efectúa en una masa de catalizador dispuesta en la cámara acumuladora de calor en un lateral de la cámara de combustión. La adición del agente reductor se efectúa en este caso directamente en el gas de partida.

50 Esta configuración presenta el inconveniente de que, cuando el gas de partida contiene componentes sulfúricos, éstos forman depósitos sólidos en forma de sal con el agente reductor añadido que pueden mover la masa acumuladora de calor. En particular, bisulfito de amonio, sulfito de amonio, bisulfato de amonio y sulfato de amonio son las sales típicas que se forman.

55 La invención tiene por objeto proporcionar un procedimiento SCR o un sistema SCR para altas producciones con un gasto reducido en equipos, costes de operación reducidos y una eficiencia de desnitrificación alta.

60 Esto se consigue de acuerdo con la invención con el procedimiento caracterizado en la reivindicación 1 y el sistema caracterizado en la reivindicación 10. En las reivindicaciones dependientes se recogen realizaciones ventajosas de la invención.

En el procedimiento de la invención para la purificación de gas de escape cargado con óxidos de nitrógeno en un reactor con cámaras que contienen masas acumuladoras de calor, también referidas como regeneradores, el gas de escape o de partida a ser purificado entra alternativamente en al menos una cámara acumuladora de calor. El gas de partida es precalentado por la masa acumuladora de calor en esta cámara, entonces es mezclado con un agente reductor para reducir los óxidos de nitrógeno y suministrado a un catalizador para reducir los óxidos de nitrógeno. El gas purificado calentado y desnitrificado calienta entonces la masa acumuladora de calor en la al menos una cámara acumuladora de calor desde la que sale.

Con un sistema de recirculación es extraído un flujo parcial de la al menos una cámara acumuladora de calor de la que el gas purificado sale, antes de la entrada del gas purificado en su masa acumuladora de calor, dicho flujo parcial es calentado con una fuente de calor y, mezclado con el agente reductor, es suministrado, después de la salida del gas de partida de su masa acumuladora de calor, a la cámara acumuladora de calor en la que entra el gas de partida.

En este sentido, el sistema de acuerdo con la invención tiene $2n$ parejas de cámaras acumuladoras de calor. Para formar las parejas de cámaras acumuladoras de calor, el reactor está compuesto de dos masas intercambiadoras de calor constructivamente separadas con objeto de formar la única cámara acumuladora de calor.

El número n puede ser 1, 2, 3 o cualquier otro número entero mayor que 0. Las n parejas de cámaras acumuladoras de calor están conectadas a un canal de gas de partida y n parejas de cámaras acumuladoras de calor a un canal de gas purificado. En el caso más simple, el sistema tiene por tanto una sola pareja de cámaras acumuladoras de calor, tal que una cámara acumuladora de calor está conectada al canal de gas de partida y una cámara acumuladora de calor al canal de gas purificado. En el caso en que el sistema tenga, por ejemplo, cuatro cámaras acumuladoras de calor, por tanto $n=2$, dos cámaras acumuladoras de calor están conectadas al canal de gas de partida y dos cámaras acumuladoras de calor al canal de gas purificado. Después de un tiempo, preferiblemente, 1 a 3 minutos, la cámara acumuladora de calor conectada al gas de partida es conectada al gas purificado y la cámara acumuladora de calor conectada al gas purificado es conectada al gas de partida. Esta conmutación se efectúa mediante dos respectivas válvulas de mariposa por cámara que están configuradas, preferiblemente, como válvula desplazable. Mediante esta conmutación el calor acumulado en la cámara de gas purificado previamente es proporcionado al gas de partida y viceversa.

Dado que en el sistema de la invención el catalizador de reducción está dispuesto entre las cámaras acumuladoras de calor por encima de la masa acumuladora de calor, para la reacción SCR sólo es necesario un gasto en equipos reducido. Dado que el gas purificado caliente y desnitrificado es utilizado para precalentar el gas de partida, puede además obtenerse un alto rendimiento térmico de, por ejemplo, 90-95 %.

La fuente de calor en el sistema de recirculación puede ser, por ejemplo, un quemador, un calentador eléctrico o un intercambiador de calor.

El agente reductor con el que es mezclado el gas purificado calentado en el sistema de recirculación puede ser un compuesto de nitrógeno-hidrógeno como, por ejemplo, amoníaco, que puede ser usado tanto en solución gaseosa como acuosa, o, por ejemplo, urea en solución acuosa o, mejor, amoníaco gaseoso generado catalíticamente de una solución de urea preevaporada, por ejemplo, con un catalizador de hidrólisis de urea o H-cat (véase, por ejemplo, EP 2 172 266 A1). Este último presenta la ventaja de que por cada mol de urea se forman dos moles de amoníaco que pueden reaccionar con NO_x , mientras que usando directamente urea sólo reacciona con NO_x uno de los nitrógenos contenidos en la molécula y el segundo forma N_2O , que es un potente gas de efecto invernadero.

Para introducir el agente reductor uniformemente por toda la sección transversal en la cámara acumuladora de calor y suministrar el calor necesario para una operación continua uniformemente al flujo de gas de partida precalentado, está previsto sobre el lado de la masa acumuladora de calor de cada cámara acumuladora de calor que está enfrentado al catalizador de reducción para la reducción de los óxidos de nitrógeno una rejilla de distribución separada del catalizador de reducción pero cerca de la masa acumuladora de calor.

Con la rejilla de distribución en la cámara de acumulación de calor, desde la que sale el gas de purificación, un flujo parcial del gas purificado caliente es extraído por medio del sistema de recirculación, que es calentado adicionalmente con la fuente de calor y, mezclado con el agente reductor, es suministrado a la rejilla de distribución en la cámara acumuladora de calor en la que el gas de partida a purificar es precalentado.

La temperatura del flujo de corriente calentado con la fuente de calor y mezclado con el agente reductor es, preferiblemente, de 270 a 550 °C.

La cantidad de flujo parcial y su temperatura son tales que el gas de partida es calentado a la temperatura de 200 a 400 °C, en particular, de 250 a 350 °C, necesaria para la reacción SCR.

Preferiblemente, en el sistema de recirculación está previsto un conducto de derivación que sobrepasa la fuente de calor para ajustar la temperatura del gas purificado mezclado con el agente reductor, siendo dicho gas suministrado a la rejilla de distribución en la cámara de calor para precalentar el gas de partida a la temperatura necesaria para la
5 reacción SCR.

Preferiblemente, la masa acumuladora de calor está compuesta de cuerpos acumuladores de calor extruidos con forma prismática que tienen una pluralidad de canales de paso de gas que se extienden en la dirección del flujo de gas. Tales masas acumuladoras de calor se describen en el documento EP-0 472 605 A1. La masa de catalizador
10 puede también estar compuesta de tales cuerpos extruidos cerámicos con forma prismática con canales de paso de gas que se extienden en la dirección del flujo de gas.

En este caso, el catalizador puede estar hecho de la composición de catalizador SCR mencionada anteriormente. Por ejemplo, el catalizador de reducción puede estar compuesto de TiO_2 como componente principal y con un 1-5 %
15 en peso de óxido de vanadio y/óxido de wolframio. El catalizador SCR, esto es el catalizador para reducir los óxidos de nitrógeno, puede estar configurado de manera que el sistema de la invención también puede utilizarse para la oxidación catalítica de dioxina y/o furano. Por supuesto, no se proporciona aditivo de agente reductor si no tiene lugar una desnitrificación sino sólo una oxidación de dioxinas o furanos.

20 Un problema en los sistemas SCR es el denominado deslizamiento de amoníaco, es decir, trazas de amoníaco que al no reaccionar en el catalizador son liberadas a la atmósfera. De acuerdo con requerimientos legales, el gas de escape liberado sólo puede contener pequeñas trazas de amoníaco, típicamente menos de 20 ppm.

Para asegurar una alta calidad de mezcla del agente reductor con el gas de partida, éste es dosificado por tanto de
25 acuerdo con la invención no directamente sino en un flujo parcial de gas purificado que es extraído del catalizador SCR por la rejilla de distribución no usada. La alta calidad de la mezcla del agente reductor con el flujo parcial de gas purificado se asegura mediante la disposición de las boquillas de agente reductor, la localización de la inyección y, por ejemplo, mediante un mezclador estático aguas abajo del punto de dosificación.

30 Para evitar el deslizamiento de amoníaco, el agente reductor es añadido, preferiblemente, subestequimétricamente, es decir, por ejemplo, la relación molar NH_3/NO_x es, preferiblemente, menor que 1.

Para contrarrestar el deslizamiento de agente reductor durante la conmutación, la dosificación de agente reductor en el sistema de recirculación es interrumpida poco antes de la conmutación y los residuos de agente reductor en el
35 flujo parcial del conducto de recirculación expulsados por el gas purificado precalentado. Esto asegura que en el momento de la conmutación deja de haber agente reductor en la rejilla de distribución y aguas arriba del catalizador SCR. Por tanto, la purificación de NO_x apenas es afectada al haber acumulado el catalizador SCR suficiente agente reductor debido a su capacidad de almacenamiento para mantener la reacción DeNox.

40 La masa acumuladora de calor está compuesta, preferiblemente, de cuerpos acumuladores de calor cerámicos con canales que tienen forma prismática y con una porosidad abierta menor del 10 %, en particular menor del 5 %, para evitar que NO_x o agente reductor u otros agentes contaminantes puedan absorberse en la superficie del intercambiador de calor.

45 Preferiblemente, la masa de catalizador SCR está compuesta de estructuras de panal de abeja con canales que se extienden en la dirección del flujo.

Adicionalmente, un catalizador de oxidación puede estar dispuesto directamente sobre la masa acumuladora de calor. De este modo se consigue ahorrar un espacio adicional. El catalizador de oxidación sirve para purificar
50 agentes contaminantes oxidables en el gas de partida, por ejemplo, compuestos orgánicos o monóxido de carbono. Esta disposición evita que tampoco el agente oxidante sea oxidado por el catalizador de oxidación, al encontrarse éste aguas arriba de los puntos de dosificación de la mezcla de agente reductor y gas purificado. Debido a que hay otra posición de catalizador de oxidación en la masa acumuladora de calor aguas abajo del catalizador SCT se asegura que, por una parte, contaminantes no completamente oxidados así como algún deslizamiento de agente
55 reductor existente queden casi completamente oxidados.

A continuación, la invención se explica en mayor detalle con referencia a los dibujos adjuntos. En los dibujos se muestra esquemáticamente en cada caso:

60 La figura 1 muestra una sección longitudinal de un sistema con un reactor que tiene una pareja de cámaras acumuladoras de calor que contienen masas acumuladoras de calor;

La figura 2 es una sección vertical del sistema según la línea I-I de la figura 1;

La figura 3 es una vista en perspectiva de una sección longitudinal parcial del sistema de la figura 1;

La figura 4 es una vista en perspectiva sobre la rejilla de distribución y los conductos de suministro de gas de partida 5 y de descarga de gas purificado del sistema de las figuras 1 a 3;

La figura 5 muestra una sección longitudinal de un sistema con un reactor que tiene tres parejas de cámaras acumuladoras de calor que contienen masas acumuladoras de calor; y

10 la figura 6 es una vista correspondiente a la figura 1 del sistema para ilustrar la pirólisis de depósitos en las masas acumuladoras de calor.

Según las figuras 1 a 3, un reactor 1 tiene una primera cámara acumuladora de calor 2 y una segunda cámara acumuladora de calor 3, cada una de las cuales contiene una masa acumuladora de calor 4 ó 5, estando conectadas 15 entre sí por medio de un catalizador SCR 6 para la reducción de óxidos de nitrógeno.

El gas de partida a ser purificado es alimentado al reactor 1 por medio de un conducto de suministro de gas de partida 7, mientras que el gas purificado pasa a través del conducto de gas purificado 8 hacia el exterior. Según las 20 figuras 1 a 3 en este caso el dispositivo de cierre 9 del suministro de gas de partida hacia la cámara acumuladora de calor 2 está abierto y el dispositivo de cierre 10 de la descarga de gas purificado está cerrado, mientras que el dispositivo de cierre 11 del suministro de gas de partida hacia la cámara acumuladora de calor 3 está cerrado y el dispositivo de cierre 12 de la descarga de gas purificado desde la cámara acumuladora de calor 3 está abierto (figura 2). Los dispositivos de cierre 9 a 12 pueden estar configurados como válvulas de mariposa y ser accionadas, 25 por ejemplo, mediante actuadores lineales.

De este modo, el gas de escape o de partida cargado con óxidos de nitrógeno puede entrar alternativamente en las cámaras acumuladoras de calor 2 ó 3 en las que, como se indica en la figura 1 mediante las flechas 14 ó 15, de acuerdo con las figuras 1 a 3 el gas de partida entra en la cámara acumuladora de calor 2 y el gas purificado sale de la cámara acumuladora de calor 3. 30

En este caso, el gas de partida 14 es precalentado por la masa acumuladora de calor 4, la cual ha sido calentada por el gas de partida que sale previamente.

Para reducir los óxidos de nitrógeno, el gas de partida 14 es mezclado con un agente reductor como, por ejemplo, amoníaco, y suministrado al catalizador SCR 6. El gas purificado 15 caliente y desnitrificado calienta entonces su masa acumuladora de calor 5 al salir de la cámara acumuladora de calor 3.

Para reducir los óxidos de nitrógeno con el agente reductor, por ejemplo, amoníaco, en el catalizador SCR 6 es necesaria una temperatura de, por ejemplo, 200 a 350 °C. 40

Para alcanzar esta temperatura, el sistema tiene un sistema de recirculación con un conducto de circulación 16 y una rejilla de distribución 17 y 18 respectiva, cada una de las cuales está dispuesta en el lado de la masa acumuladora de calor 4, 5, de la cámara acumuladora de calor 2, 3, opuesto al catalizador SCR 6 a una distancia del catalizador SCR 6. 45

En este caso, por ejemplo, con la rejilla de distribución 18 en la cámara acumuladora de calor 3, desde la que el gas purificado sale, es extraído con un ventilador 23 un flujo parcial del gas purificado caliente de la cámara acumuladora de calor 3 con un conducto de circulación 16 por medio de la válvula de tres vías 19 y los conductos de conexión 21, 22, con una fuente de calor 24, por ejemplo, un quemador, es calentado de nuevo y con un dispositivo 25 mezclado 50 con el agente reductor, por ejemplo, amoníaco, para ser suministrado entonces como gas purificado caliente mezclado con el agente reductor, por medio de los conductos de conexión 26, 27 y la válvula de tres vías 28 a la rejilla de distribución 17 en la cámara acumuladora de calor 2, con el fin de calentar el gas de partida en la cámara acumuladora de calor 2 a la temperatura de 200 a 450 °C, necesaria para la reducción de los óxidos de nitrógeno contenidos en el gas de partida.

El flujo parcial del gas purificado que es extraído de la cámara acumuladora de calor 3, de la que el gas purificado sale, puede ser, por ejemplo, del 2 al 15 por ciento. 55

Para sobrepasar la fuente de calor 24, está previsto un conducto de derivación 29 con una válvula de regulación 30 a la que está conectado el mezclador 31 en el conducto de circulación 16. 60

De este modo puede ser suministrada sólo una parte del flujo parcial del gas purificado a la fuente de calor 24, siendo dicha parte entonces combinada con el resto del flujo parcial antes de que el agente reductor sea introducido en el flujo parcial con el dispositivo 25.

- 5 Así la temperatura de la fuente de calor 24 puede elegirse tan alta como para que con ello pueda esperarse o CO o incluso otro residuo de combustible parcialmente quemado.

Para minimizar la pérdida de presión, para un contenido bajo de óxido de nitrógeno en el gas de partida 14, prácticamente todo el flujo parcial puede ser suministrado en el conducto de circulación 16 de la fuente de calor 24; 10 para un contenido medio de óxido de nitrógeno en el gas de partida 14, una parte del flujo parcial a la fuente de calor 24 y una parte al conducto de derivación 29 y, para un contenido alto de óxido de nitrógeno en el gas de partida 14, en su caso, todo el flujo parcial por el conducto de derivación 29 pasando por la fuente de calor 24 al dispositivo de suministro de agente reductor 25.

- 15 Para el suministro de agente reductor se conecta al dispositivo 25 en el conducto de circulación 16 el mezclador 32 para distribuir en el flujo parcial calentado el agente reductor dosificado con el dispositivo 25.

Como puede observarse especialmente en la figura 4, las rejillas de distribución 17, 18 tienen unos tubos 33 que se extienden a través de las cámaras acumuladoras de calor 2, 3 y que están provistos de una pluralidad de aberturas 20 laterales 34 para distribuir uniformemente el agente reductor a través de la sección transversal de las cámaras acumuladoras de calor o aspirar el gas purificado. En este caso, los tubos 33 de la cámara acumuladora de calor 2 están conectados al conducto colector 35 y los tubos 33 de la cámara acumuladora de calor 3 a un conducto colector 36.

25 Según la figura 5 el reactor 1' tiene una pluralidad, concretamente tres parejas P1, P2, P3 de cámaras acumuladoras de calor 2 y 3, tales que cada pareja P1, P2, P3 comprende una cámara acumuladora de calor 2 en la que el gas de partida entra desde el conducto común de suministro de gas de partida 7, dicha cámara acumuladora de calor teniendo una masa acumuladora de calor 4 y una rejilla de distribución 17, y una cámara acumuladora de calor 3, desde la que sale el gas purificado, con una masa acumuladora de calor 5 y una rejilla de distribución 18, además de 30 un catalizador SCR 6 que está dispuesto entre las dos cámaras acumuladoras de calor 2 y 3 de cada pareja P1, P2 y P3. Como se muestra a modo de ejemplo en la figura 5 para la pareja P1, el conducto de circulación 16 del sistema de recirculación es conectable a las rejillas de distribución 17, 18 por medio de conductos de conexión 37 a 40 y dos válvulas de tres vías 41, 42.

35 En este caso, un flujo parcial del gas purificado es extraído con la rejilla de distribución 18 de cada una de las cámaras acumuladoras de calor 3 de cada pareja P1, P2 y P3 de las que sale el gas purificado. Como se muestra en la figura 5 para la pareja P1, los flujos parciales extraídos son suministrados por medio de conductos de conexión 40, 38 y la válvula de tres vías 42 al conducto de circulación 16 del sistema de recirculación, calentados por medio de la fuente de calor 24, mezclados con el agente reductor por medio del dispositivo 25 y suministrados a la rejilla de 40 distribución 17 en la cámara acumuladora de calor 2 por medio de los conductos de conexión 37, 39 y la válvula de tres vías 41.

Con una sola fuente de calor 24 y un solo dispositivo de suministro de agente reductor 25, el gas de partida puede ser calentado en todas las cámaras acumuladoras de calor 2 de un reactor con parejas P1, P2, P3 de cámaras 45 acumuladoras de calor 2, 3 y ser mezclado con el agente reductor requerido para la desnitrificación.

Como puede observarse, en particular, a partir de las figuras 1 y 2, cada cámara acumuladora de calor 2, 3 tiene un catalizador de oxidación entre la masa acumuladora de calor 4, 5 y la rejilla de distribución 17, 18 para oxidar 50 compuestos orgánicos contenidos en el gas de escape y/o monóxido de carbono. Esta disposición del catalizador de oxidación 43 asegura que el agente reductor dosificado con la rejilla de distribución 17 o 18, por ejemplo, amoníaco, no sea quemado por el catalizador de oxidación 43.

Para retirar depósitos orgánicos de las masas acumuladoras de calor 4, 5, puede realizarse una pirólisis con el sistema de recirculación. Para ello, como se muestra en la figura 6, un gas caliente a al menos 400 °C es 55 suministrado con el conducto de circulación 16 a la cámara acumuladora de calor 3 con la rejilla de distribución 18 según la línea discontinua 44, dicho gas caliente habiendo sido generado con la fuente de calor 24 en la forma de quemador y atravesado la masa acumuladora de calor 5 para descomponer pirolíticamente los depósitos contenidos en la misma. El gas con los productos de la pirólisis es aspirado con el ventilador 23 en la fuente de calor 24 configurada como quemador por medio de un conducto 45 con un dispositivo de cierre 46, como se representa 60 igualmente con línea discontinua, para quemar los productos de la pirólisis. La válvula de regulación 30 está totalmente cerrada en este caso para evitar que los productos de la pirólisis puedan acumularse en el sistema de recirculación.

Los gases calientes que salen de la fuente de calor, en el caso de ser muy alta la temperatura, son enfriados abriendo la válvula de mariposa 47 de aire de refrigeración. La válvula de mariposa 47 sirve también para mantener el mínimo contenido de oxígeno residual en el gas caliente que es necesario para la combustión completa de los gases de pirólisis. Los depósitos orgánicos en la masa acumuladora de calor 4 de la cámara acumuladora de calor 2 pueden ser eliminados de manera correspondiente. El dispositivo 25 para el suministro de agente reductor está en este caso fuera de servicio.

Ejemplo:

10 Un gas de escape de la fabricación de clínker con una producción de 400000 Nm³/h y a una temperatura de 150 °C tiene la siguiente composición:

- CO₂ 10.7 vol%
- H₂O 12.2 vol%
- 15 O₂ 8 vol%
- N₂ 69 vol%
- SO₂ 500 mg/m³
- CO 1000 mg/m³
- NO 800 mg/m³
- 20 Corg 50 mg/m³

Este gas de escape es conducido por el colector de gas de partida 7 en un sistema con un total de 6 cámaras acumuladoras de calor 2, 3 o regeneradores, de entre los que el primero, el tercero y el quinto regenerador están conectados como generador de gas de partida 2 por medio de las válvulas de mariposa de entrada. El gas de 25 partida es calentado a 290 °C ahí por un lecho acumulador de calor 5 con estructuras de panal de abeja extruidas paralelamente y superpuestas, abarcando en total 4,5 m x 7 m y una altura de 1,5 m. Sobre esto está dispuesto un catalizador de oxidación 43 en forma de estructura de panal de abeja con aberturas de 3 mm y con una altura de 150 mm. Al atravesar este catalizador de oxidación el CO es reducido a 200 mg/Nm³ y el Corg a 10 mg/Nm³. Posteriormente, por medio de tres rejillas de distribución 17 horizontales con 8 tubos 33 paralelos con 150 aberturas 30 laterales 34 de 10 mm de diámetro cada una, es añadido un gas purificado enriquecido con 12 g/Nm³ de amoníaco a una temperatura de 420 °C y en una cantidad de de 5000 Nm³/h por cada regenerador.

Esta mezcla a una temperatura de sólo 295 °C es conducida a través de un catalizador de reducción 6 en una estructura de panal de abeja con canales horizontales. Los tres paquetes de catalizadores tienen cada uno unas 35 dimensiones de 1,2 x 7 x 2,5 m.

Después del catalizador 6, los óxidos de nitrógeno NO son reducidos a 80 mg/m³. En este caso, el gas de escape se ha calentado por la reacción en el catalizador 6 a 300 °C. Entonces el gas de escape se introduce en los regeneradores de gas purificado 3, siendo extraído un flujo parcial total de 15000 Nm³/h por medio de la rejilla 18.

40 El flujo parcial extraído es suministrado a una cámara de combustión 24 por medio de una válvula de tres vías 19, donde una parte del gas de escape es calentada a 800 °C, una segunda parte del gas de escape es añadida después de la cámara de combustión 24 con un conducto de derivación 29, siendo ajustada la temperatura de mezclado a 500 °C.

45 Posteriormente, en una segunda cámara de mezcla 25 son suministrados 730 kg/h al 25 %-ige de una solución de amoníaco de manera que la concentración de amoníaco en el flujo de gas alcanza 12 g/Nm³. Este flujo parcial es suministrado con la rejilla de distribución 17 al gas de partida antes del catalizador de reducción del óxido de nitrógeno 6 a una temperatura de 420 °C. Tras atravesar el catalizador de oxidación aguas arriba del intercambiador 50 de calor de gas purificado, el CO restante es reducido de 200 a 40 mg/Nm³ y el org. con contenido en C adicionalmente reducido de 10 a 2 mg/Nm³.

El flujo de gas de escape principal purificado ahora es conducido a los regeneradores de salida y abandona el sistema por medio de las respectivas válvulas de mariposa de gas purificado del segundo, cuarto y sexto 55 regenerador a una temperatura de 150 °C.

Cada 2 minutos los regeneradores son conmutados en la dirección del flujo.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la purificación de un gas de escape cargado con óxidos de nitrógeno en un reactor (1, 1') con cámaras acumuladoras de calor (2, 3) que contienen masas acumuladoras de calor (4, 5), en el que el gas de partida a ser purificado entra alternativamente en una cámara acumuladora de calor (2), es precalentado por su masa acumuladora de calor (4) y, mezclado con un agente reductor para reducir los óxidos de nitrógeno, es suministrado a un catalizador (6) para reducir los óxidos de nitrógeno y, el gas purificado caliente y desnitrificado, calienta la masa acumuladora de calor (5) en la al menos una cámara acumuladora de calor (3) de la que sale el gas purificado, **caracterizado por** un sistema de recirculación por medio del cual es extraído un flujo parcial del gas purificado de la al menos una cámara acumuladora de calor (3) de la que sale el gas purificado, antes de que el gas purificado entre en su masa acumuladora de calor (5), es calentado por medio de una fuente de calor (24) y, mezclado con un agente reductor, es suministrado, después de la salida del gas de partida de su masa acumuladora de calor (4), a la al menos una cámara acumuladora de calor (2) en la que entra el gas de partida.
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el reactor (1') tiene una pluralidad de parejas (P1, P2, P3) de cámaras acumuladoras de calor (2, 3), tales que cada pareja (P1, P2, P3) comprende una cámara acumuladora de calor (2) en la que entra el gas de partida, un catalizador (6) para reducir los óxidos de nitrógeno y una cámara acumuladora de calor (3) de la que sale el gas purificado, tal que un flujo parcial de gas purificado es extraído de cada una de las cámaras acumuladoras de calor (3) de las que el gas purificado sale y los flujos parciales extraídos son suministrados conjuntamente a la fuente de calor (24) por medio del sistema de recirculación, mezclados con el agente reductor y suministrados de nuevo como un flujo parcial a las cámaras acumuladoras de calor (2) de las parejas (P1, P2, P3) en la que entra el gas de partida.
- 20 3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado por que** el flujo parcial del gas purificado extraído de la cámara de calor (3) de la que sale el gas purificado es entre 2 y 15 por ciento del gas purificado.
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** sólo es suministrada una parte del flujo parcial del gas purificado a la fuente de calor (24) y juntada de nuevo con el flujo parcial restante antes de ser mezclado con el agente reductor.
- 30 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el flujo parcial del gas purificado es mezclado con el agente reductor a una temperatura de al menos 350 °C.
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el gas de escape cargado con óxidos de nitrógeno contiene compuestos orgánicos y/o monóxido de carbono y cada cámara acumuladora de calor (2, 3) tiene un catalizador para la oxidación de los compuestos orgánicos y/o del monóxido de carbono.
- 40 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el gas de escape cargado con óxidos de nitrógeno es el gas de escape de un proceso industrial en el que, debido a la alta temperatura del proceso, se generan óxidos de nitrógeno en presencia de aire, en particular, es el gas de escape que se produce en la fabricación de clínker o de cal.
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** para la pirólisis de depósitos en las masas acumuladoras de calor (4, 5) por medio del sistema de recirculación, un gas a una temperatura de al menos 400 °C es conducido a través de las masas acumuladoras de calor (4, 5) para ser conducido de nuevo a través de las masas acumuladoras de calor (4, 5) después de la combustión de los productos de pirólisis por medio de la fuente de calor (24).
- 50 9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la energía necesaria para la reacción en los catalizadores a través de la conversión de NO_x, hidrocarburos y monóxido de carbono es al menos parcialmente o totalmente proporcionada por el procedimiento y de este modo la energía primaria necesaria es reducida o deja de ser necesaria.
- 55 10. Sistema para realizar el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** sobre el lado de la masa acumuladora de calor (4, 5) de cada cámara acumuladora de calor (2, 3) que está enfrentado al catalizador de reducción (6) para la reducción de los óxidos de nitrógeno, está prevista una rejilla de distribución (17, 18) por medio de la cual un flujo parcial del gas purificado caliente puede ser extraído del sistema de recirculación en la cámara acumuladora de calor (3) desde la que el gas purificado sale, puede ser calentado de nuevo por medio de la fuente de calor (24) y, mezclado con el agente reductor, puede ser suministrado a la rejilla de distribución (17) en la cámara acumuladora de calor (2) para calentar el gas de partida a purificar a la temperatura necesaria para la reducción de los óxidos de nitrógeno.
- 60

11. Sistema según la reivindicación 10, **caracterizado por que** el sistema de recirculación tiene un conducto de circulación (16) mediante el cual el gas purificado puede ser suministrado desde la rejilla de distribución (18) por medio de una válvula de múltiples vías (19, 42) a la fuente de calor (24), a continuación al dispositivo (25) de suministro del agente reductor y por medio de una válvula de múltiples vías (28, 41) a la rejilla de distribución (17) en la cámara acumuladora de calor (2) para calentar el gas de partida a ser purificado a la temperatura necesaria para la reacción de los óxidos de nitrógeno.
12. Sistema según la reivindicación 11, **caracterizado por** un conducto de derivación (29) que sobrepasa la fuente de calor (24) para ajustar la temperatura del gas purificado mezclado con el agente reductor por medio del dispositivo de suministro de agente reductor (25), dicho gas pudiendo ser suministrado a la rejilla de distribución (17) en la cámara acumuladora de calor (2) para calentar el gas de partida a la temperatura necesaria para la reducción de los óxidos de nitrógeno.
13. Sistema según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, **caracterizado por que** un mezclador (32) está dispuesto aguas abajo del dispositivo de suministro de agente reductor (25) en el conducto de circulación (16).
14. Sistema según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, **caracterizado por que** las rejillas de distribución (17, 18) tienen tubos (33) que se extienden a través de la cámara acumuladora de calor (2, 3) y que incluyen una pluralidad de aberturas laterales (34) para añadir el agente reductor por la sección transversal de la cámara acumuladora de calor (2, 3).
15. Sistema según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14, **caracterizado por que** un conducto colector (7, 8) está previsto en las cámaras acumuladoras de calor (2, 3) para, respectivamente, suministrar el gas de partida y descargar el gas purificado.
16. Sistema según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 15, **caracterizado por que** el catalizador de reducción (6) también es adecuado para la reducción de hidrocarburos, dioxinas y furanos así como otras sustancias carbónicas.
17. Sistema según una de las reivindicaciones 10 a 16, **caracterizado por que** un catalizador de oxidación (43) está dispuesto entre la masa acumuladora de calor (4, 5) y la rejilla de distribución (17, 18) en cada cámara acumuladora de calor (2, 3) para oxidar compuestos orgánicos y/o monóxidos de carbono que entran en el gas de escape.

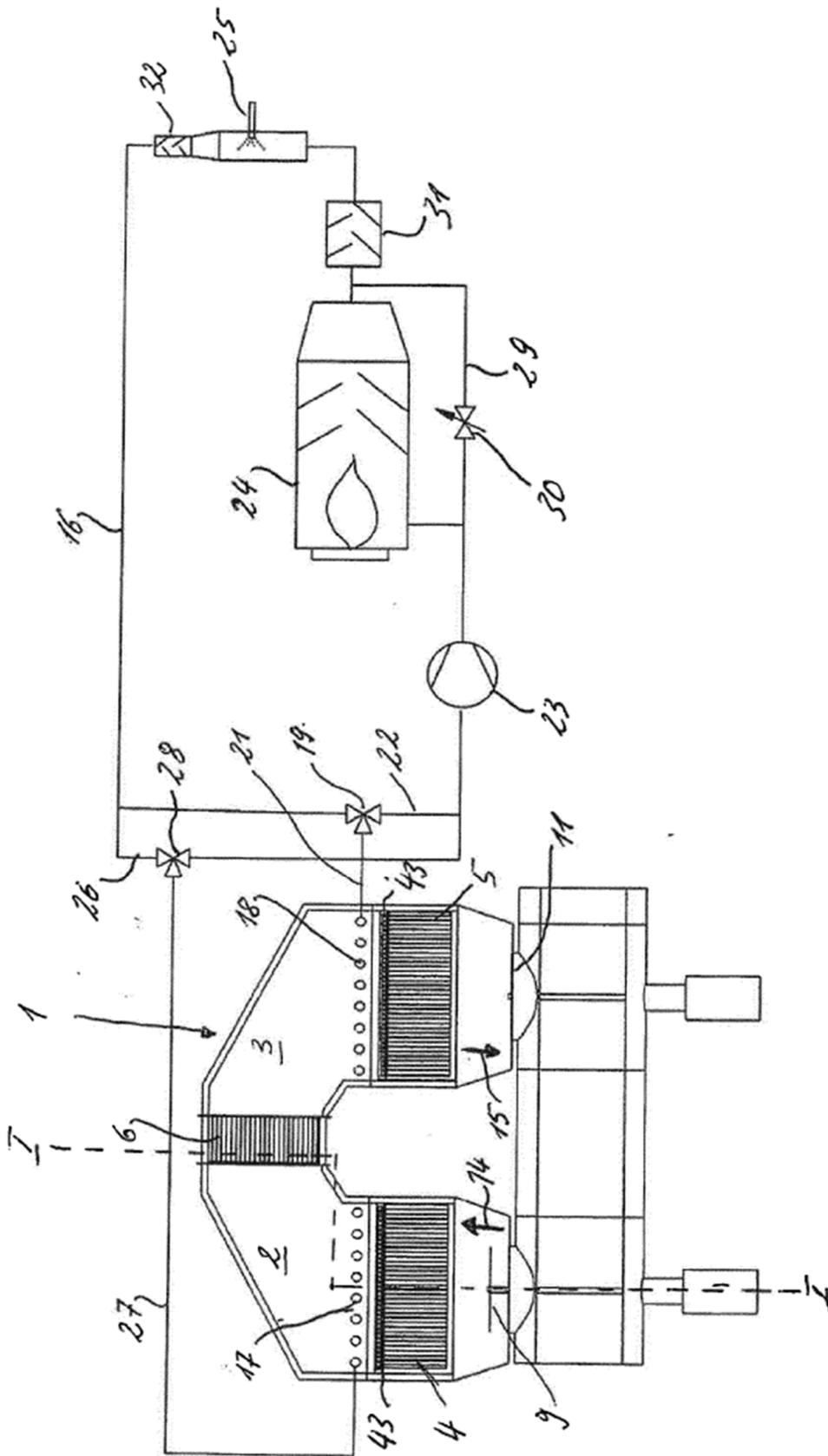


Fig. 1

Fig. 2

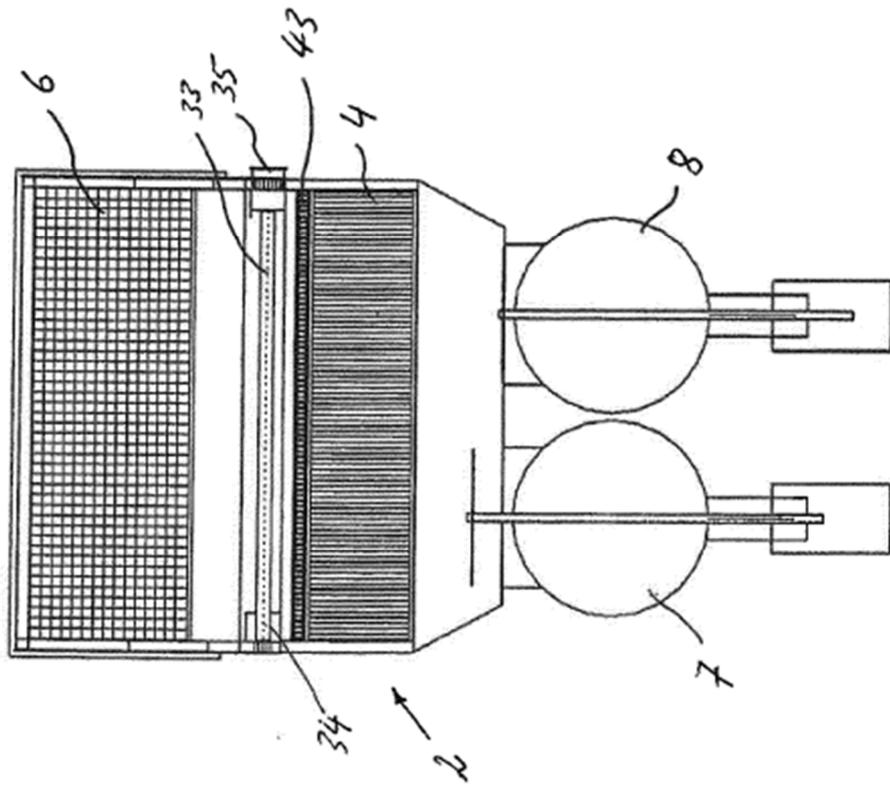
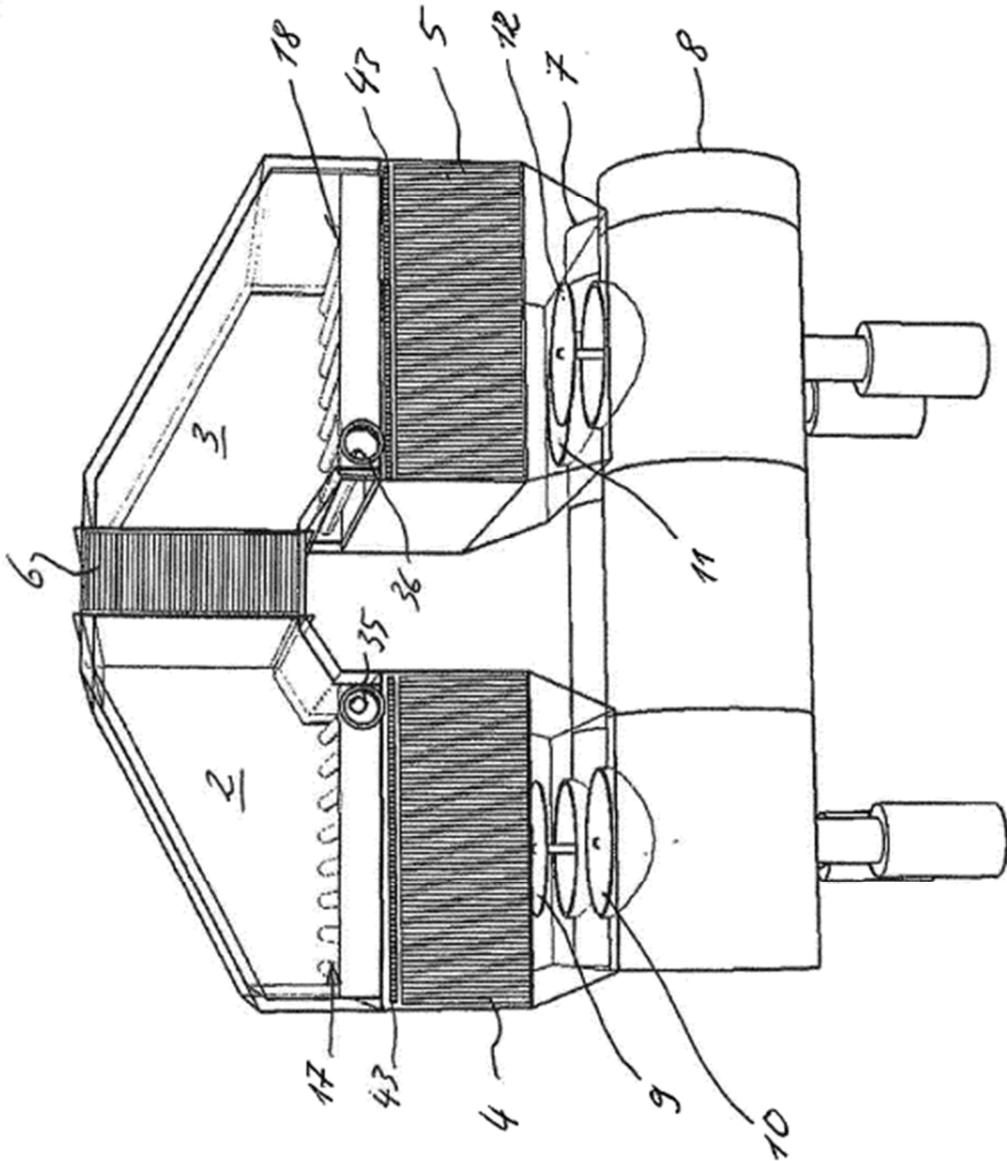
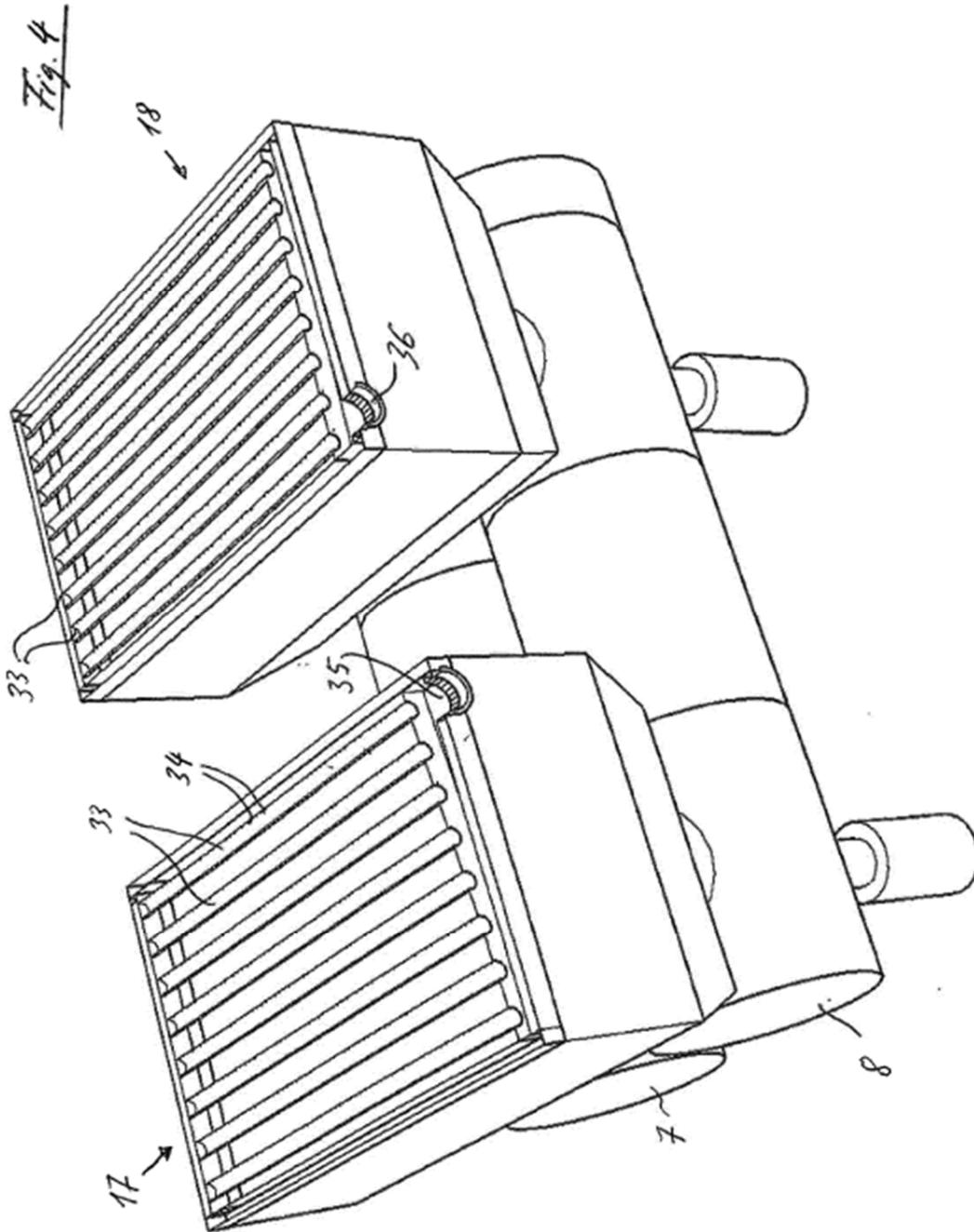


Fig. 3





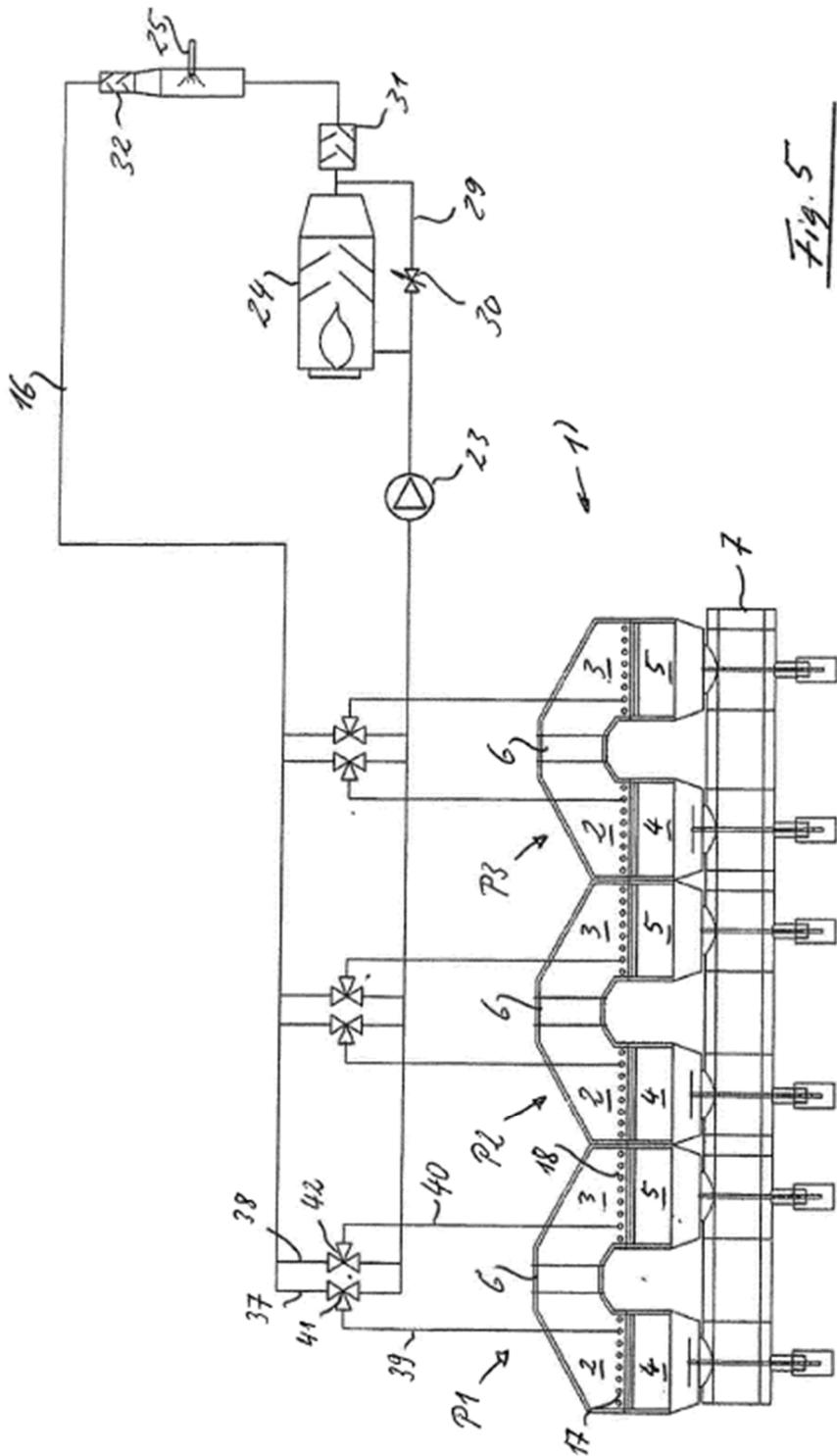


Fig. 5

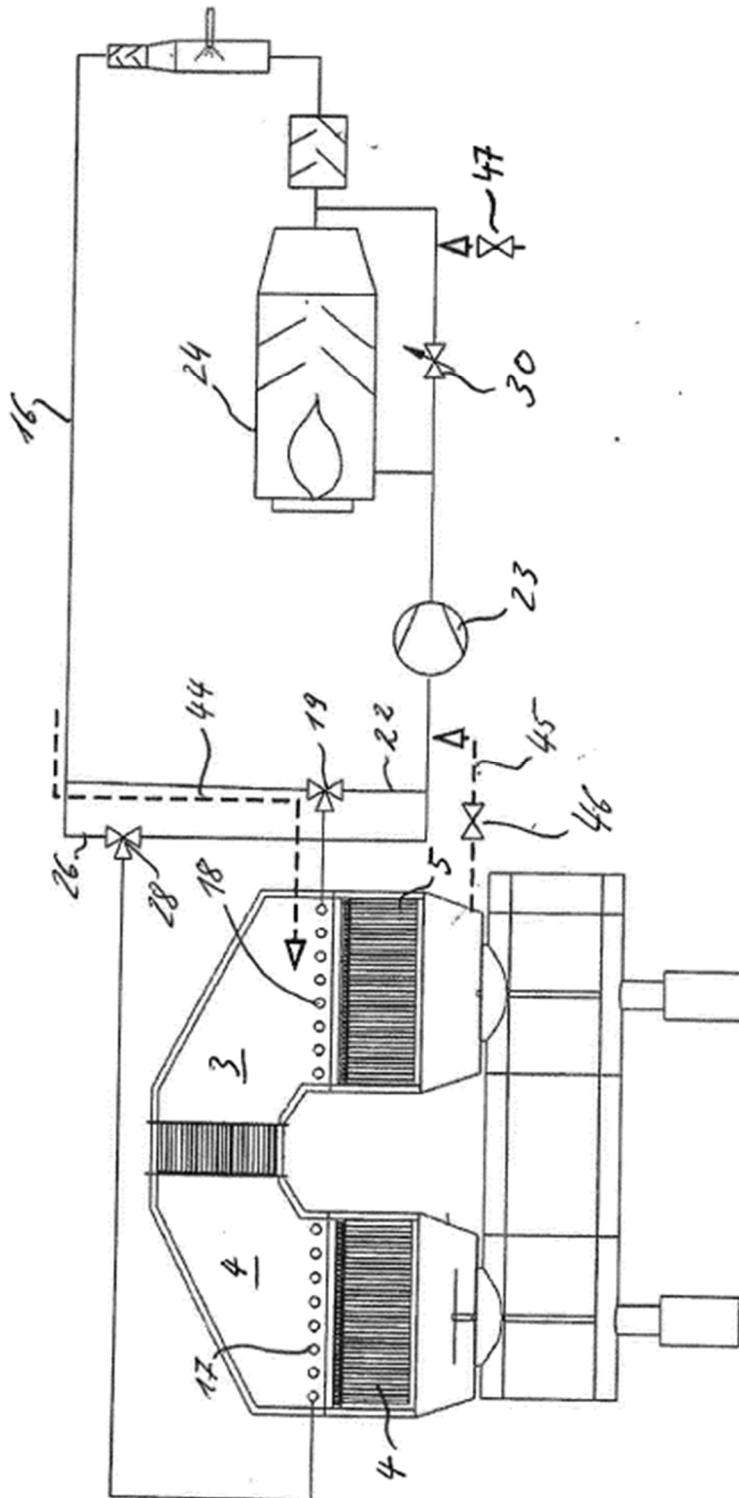


Fig. 6

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

Esta lista de referencias citadas por el solicitante es únicamente para la comodidad del lector. No forma parte del documento de la patente europea. A pesar del cuidado tenido en la recopilación de las referencias, no se pueden 5 excluir errores u omisiones y la EPO niega toda responsabilidad en este sentido.

Documentos de patentes citados en la descripción

- | | | |
|----|---------------------------|-------------------------|
| 10 | • DE 19720205 A1 [0002] | • WO 17949 A [0006] |
| | • US 5589142 A [0002] | • DE 4413359 [0006] |
| | • EP 2759329 A1 [0002] | • EP 0682975 A1 [0006] |
| | • US 2011081285 A1 [0002] | • EP 0676232 A1 [0006] |
| | • JP 51068907 A [0006] | • WO 9104780 A [0006] |
| 15 | • DE 3821480 [0006] | • DE 19905733 B4 [0007] |
| | • DE 2617744 [0006] | • EP 2172266 A1 [0017] |
| | • EP 0667181 A1 [0006] | • EP 0472605 A1 [0023] |