

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 748 504**

51 Int. Cl.:

B01J 20/20 (2006.01)

B01J 20/30 (2006.01)

B01D 53/64 (2006.01)

B01D 53/02 (2006.01)

C01B 32/354 (2007.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.03.2008 E 08004885 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.07.2019 EP 1985360**

54 Título: **Procedimiento para la producción de coque de lignito impurificado con azufre elemental**

30 Prioridad:

27.04.2007 DE 102007020421

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

17.03.2020

73 Titular/es:

**RWE POWER AKTIENGESELLSCHAFT (100.0%)
Huysseallee 2
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**HESCHEL, WOLFGANG;
WERNER, MAIK;
MEYER, BERND y
WIRLING, JÜRGEN**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 748 504 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de coque de lignito impurificado con azufre elemental

La invención se refiere a un procedimiento para la producción de agentes de adsorción de coque de lignito impurificados con azufre elemental, en el que se mezcla azufre con el coque de lignito, se calienta la mezcla a una temperatura entre 120°C y 150°C, y se mantiene la temperatura durante un intervalo de tiempo entre 0,5 y 1 hora, según la reivindicación 1.

Tal procedimiento es conocido, por ejemplo, por el documento DE 32 29 396. En el documento DE 32 29 396 se propone mezclar carbón activo, con un tamaño de grano de aproximadamente 3 mm, con azufre elemental, y tratar posteriormente esta mezcla bajo acción de presión y temperatura. En este caso, el tratamiento térmico se efectúa en un espacio de reacción cerrado, de modo que el oxígeno contenido en el agente de adsorción reacciona para dar CO₂ y CO. En el sistema abierto se evaporan el aire de poros, así como los gases de desorción CO₂ y CO. Los procedimientos de acondicionamiento descritos en el documento DE 32 29 396 A1 representan un tratamiento en una atmósfera de gas inerte que se ajusta por sí misma durante el tratamiento térmico. El azufre tanto se adsorbe físicamente, es decir, precipita en los poros mediante condensación capilar de vapor, como también se quimisorbe. Mediante quimisorción se producen complejos carbono-azufre en los que el azufre está unido sólidamente por vía química y, por ejemplo, ya no se puede eliminar mediante disolventes.

El procedimiento según el documento DE 32 29 396 proporciona un agente de adsorción impregnado con azufre elemental, que contiene carbono, que es extraordinariamente apropiado para la eliminación de sustancias nocivas, o incluso tóxicas, a partir de gases de escape, en especial para la eliminación de mercurio a partir de gases de escape. El agente de adsorción se trató ventajosamente de modo que el azufre elemental se presenta adsorbido exclusivamente en la superficie interna del agente de adsorción, adoleciendo el agente de adsorción tratado según el documento DE 32 29 396, no obstante, del inconveniente de que éste no es regenerable, en el sentido de que el mercurio enlazado sea liberable de nuevo, sin que para ello sea necesaria una descomposición térmica de los adsorbentes que contienen carbono.

El documento DE 197 45 191 A1 da a conocer un agente, un procedimiento para la producción de agentes y el empleo de agentes para la purificación de gases. La producción de los agentes se efectúa mediante mezclado de una sustancia pulverulenta, como por ejemplo carbón activo, con azufre, preferentemente flor de azufre, y calentamiento de la mezcla al punto de fusión de azufre de 119°C o más elevado. En este caso no son necesarias temperaturas superiores a 200°C, siendo preferentes, no obstante, temperaturas más bajas. Ya que el azufre se sinteriza en las sustancias finamente pulverulentas, es suficiente un tiempo de tratamiento térmico de pocos segundos en el caso de cantidades de azufre reducidas, hasta 45 min en el caso de contenidos elevados.

El documento GB 2 122 916 A describe un agente de adsorción y un proceso para la eliminación de mercurio a partir de una corriente de gas de escape. El agente de adsorción está constituido en este caso por un carbón activo, que se trata con una o varias sustancias a partir de uno de los tres grupos citados en el documento, y una o varias sustancias adicionales a partir de uno de los dos grupos remanentes. En este caso, el carbón activo se impregna o se pulveriza con las citadas sustancias, y a continuación se calienta a una temperatura entre 110°C y 400°C. En este caso, el calentamiento tiene lugar bajo gas de nitrógeno, gas de dióxido de carbono, gas de combustión, vapor, aire o gases que contienen oxígeno, o mezclas de los mismos.

Son conocidos procesos industriales, en los que se producen gases de escape con una concentración de mercurio, que hacen que una recuperación sea rentable. Por ejemplo en el reciclaje de tubos fluorescentes que contienen mercurio se producen gases de escape que contienen mercurio con concentración de mercurio elevada. Según la práctica precedente, los adsorbentes que contienen mercurio empleados en la purificación de gas de escape se depositan. Además, estos adsorbentes están cargados con poco mercurio relativamente, y por lo tanto ocasionan costes de deposición proporcionalmente elevados. Los otros procedimientos conocidos para la recuperación de mercurio a partir de los adsorbentes empleados son costosos energéticamente, y por lo tanto no son razonables desde el punto de vista económico.

Por lo tanto, la invención toma como base la tarea de poner a disposición un procedimiento para la producción de agentes de adsorción de coque de lignito impurificados con azufre elemental, que sean regenerables de nuevo con gasto proporcionalmente reducido. En especial deberá ser posible una recuperación económica del mercurio contenido en los agentes de adsorción.

La tarea se soluciona mediante un procedimiento del tipo citado inicialmente, que se distingue por que el calentamiento de la mezcla se efectúa bajo atmósfera que contiene oxígeno controlada.

En este caso, se ha demostrado sorprendentemente que los óxidos superficiales de los agentes de adsorción que contienen carbono se conservan, ya que se ajusta un equilibrio químico entre la concentración de oxígeno en la

atmósfera gaseosa en el tratamiento térmico de los agentes de adsorción y la concentración de óxidos superficiales en la superficie de carbono. Un agente de adsorción impregnado con azufre de este modo tiene la propiedad ventajosa de que el mercurio contenido en el gas de escape no forma ningún enlace químico con el azufre, de modo que la formación de mercurio sigue siendo reversible. Esto se puede explicar mediante el intercambio de oxígeno por azufre en determinados óxidos superficiales. En especial si en el tratamiento térmico de la mezcla no se sobrepasa una temperatura de 150°C, se ajusta la acción ventajosa del agente de adsorción obtenido de este modo.

El contenido en oxígeno de la atmósfera gaseosa se ajusta a una cantidad entre 13 y 21 % en volumen en la mezcla de agente de adsorción y azufre. De modo especialmente preferente, el contenido en oxígeno se ajusta a aproximadamente 21 % en volumen, lo que corresponde al contenido en oxígeno del aire. En la realización del procedimiento se debe procurar que el contenido en oxígeno se mantenga en el intervalo ajustado, de modo que no se produzca una inertización de la atmósfera, así como un autocalentamiento de la mezcla resultante de la misma.

Convenientemente se efectúa el tratamiento térmico de la mezcla durante un intervalo de tiempo de aproximadamente una hora.

El coque de lignito se emplea como agente de adsorción que contiene carbono en el procedimiento según la invención, obteniéndose el coque de lignito según el procedimiento de horno de solera de Salem-Lurgi.

Es especialmente ventajoso que, como agente de adsorción que contiene carbono, se aplique coque de lignito, que se sometió a una oxidación de superficie en atmósfera húmeda, que contiene oxígeno, en su producción. La presencia de óxidos superficiales, que también están presentes en la superficie del coque sin tal tratamiento, es condición para que se produzca la eficacia según la invención del coque activo impregnado según el procedimiento descrito anteriormente.

Además se describe un procedimiento para la purificación de gas de escape bajo empleo de agentes de adsorción de coque de lignito impurificados con azufre elemental, que se obtuvieron según el anterior procedimiento, en el que se efectúa una adsorción y desorción alternada de mercurio a partir de la corriente de gas de escape, preferentemente por medio de un adsorbedor de lecho fijo. A tal efecto pueden estar conectados varios adsorbedores de lecho fijo en serie. Alternativamente, se puede aplicar un adsorbedor de lecho fijo configurado como adsorbedor de rotor.

El gas de desorbato obtenido en la desorción de mercurio se enfría preferentemente para la condensación y recuperación del mercurio contenido en el mismo.

La adsorción de mercurio se efectúa preferentemente a una temperatura de gas de escape de 60°C a 120°C, preferentemente a una temperatura de gas de escape de aproximadamente 60°C a 90°C.

La desorción de mercurio se puede realizar a una temperatura de gas de escape de 150°C a 200°C, de modo preferente a aproximadamente 150°C.

En los agentes de adsorción de coque de lignito impurificados con azufre elemental según la invención se ha mostrado sorprendentemente que, tras el tratamiento térmico realizado en una atmósfera que contiene oxígeno, el azufre no forma predominantemente ningún enlace químico irreversible con el mercurio, a consecuencia de lo cual el mercurio se puede liberar de nuevo en el caso de calentamiento hasta a temperatura de tratamiento o poco por encima de la misma.

A continuación se explican ejemplos para la ilustración del modo de acción de un agente de adsorción impurificado con azufre elemental según la invención, que contiene carbono, demostrando el Ejemplo 1 el modo de acción de un carbón activo impregnado con azufre según el estado de la técnica, demostrando el Ejemplo 2, en comparación con éste, el modo de acción de un agente de adsorción de coque de lignito impurificado conforme al procedimiento según la invención, y demostrando el ejemplo 3 la reutilizabilidad de un agente de adsorción de coque de lignito impurificado según la invención tras su único empleo para la purificación de gas de escape.

Ejemplo 1 (no según la invención)

Se cargó carbón activo impregnado con al menos 10 por ciento en masa de azufre, con el nombre de marca Desorex HGD 4 S (Donau Carbon GmbH Frankfurt/M), con mercurio elemental a partir de una corriente de gas modelo bajo las siguientes condiciones de medición: concentración de entrada de Hg 980 µg/m³; temperatura de adsorción 120°C; temperatura de desorción 150°C; velocidad de gas en espacio vacío 1,85 cm/s; gas soporte con 14 % en volumen de oxígeno, 0,4 % en volumen de vapor de agua, resto nitrógeno. El tiempo de adsorción ascendía a 19 horas. Se desorbió con la corriente gaseosa que contenía Hg (desorción de gas bruto) durante un

intervalo de tiempo de 3,5 horas. La muestra desmenuzada pulverulenta, con un valor d_{50} de 20 μm , se incorporó al adsorbedor en forma de 3 capas individuales de 0,5 g respectivamente, separadas por fieltros de lana de vidrio. La estructura tipo sándwich de la capa de adsorción garantiza una circulación uniforme de la muestra pulverulenta. La concentración de Hg tras el adsorbedor se midió continuamente. Tras un tiempo de adsorción de 19 horas, el carbón activo había alcanzado una carga de Hg de 383 $\mu\text{g/g}$ (0,0383 porcentaje en masa).

Tras la desorción durante 3,5 horas a 150°C se ajustó una carga de 408 $\mu\text{g/g}$ (0,04 porcentaje en masa), es decir, también a la temperatura elevada se produce una adsorción posterior de mercurio elemental, identificable en que la concentración de salida, con 600 $\mu\text{g/m}^3$, se situaba por debajo de la concentración de entrada de 980 $\mu\text{g/m}^3$.

Del resultado se puede concluir que el carbón activo comercial absorbe aún mercurio elemental, también a la temperatura elevada, y, por consiguiente, no es posible una desorción con gasto de energía defendible (temperatura de desorción).

Ejemplo 2

Se desmenuzó granulado de azufre en el molino oscilante de discos hasta un valor d_{50} de 7 μm . Se mezclaron de manera homogénea 5 partes en peso de polvo de azufre con 95 partes en peso de polvo de coque de lignito (HOK Super, RWE Power AG, valor d_{50} 20 μm) en un mezclador por encima de la cabeza. El contenido en azufre de la muestra de coque impurificada ascendía a 5 por ciento en masa. A continuación se expuso la muestra de coque a una temperatura de 150°C durante un hora bajo paso de aire. La muestra refrigerada se incorporó al adsorbedor en forma de 3 capas individuales de 0,5 g respectivamente, separadas por fieltros de lana de vidrio. Las condiciones de adsorción, así como de desorción, correspondían exactamente a las del Ejemplo 1.

Tras un tiempo de adsorción de 19 horas, la muestra según la invención había alcanzado una carga de Hg de 153 $\mu\text{g/g}$ (0,015 porcentaje en masa).

Tras la desorción durante 3,5 horas a 150°C se ajustó una carga de 100 $\mu\text{g/g}$ (0,01 porcentaje en masa). Durante la fase de desorción, la concentración de Hg en el gas de desorción aumentó brevemente a 3000 $\mu\text{g/m}^3$ tras el adsorbedor. En media se midió una concentración de Hg de 1750 $\mu\text{g/m}^3$ en el gas de desorción durante el intervalo de tiempo de desorción de 3,5 horas, lo que corresponde a un enriquecimiento de 1,8 veces, referido a la concentración de entrada. La concentración de salida descendía con tiempo de desorción descendente.

Ejemplo 3

La muestra de coque desorbida según el Ejemplo 2 se cargó de nuevo con mercurio, y a continuación se desorbió una segunda vez. Las condiciones eran: concentración de entrada de Hg 980 $\mu\text{g/m}^3$; temperatura de adsorción 60°C; temperatura de desorción 150°C; velocidad de gas en espacio vacío 1,56 cm/s; gas soporte con 14 % en volumen de oxígeno, 0,4 % en volumen de vapor de agua, resto nitrógeno. El tiempo de adsorción ascendía a 19 horas. Se desorbió con la corriente gaseosa que contenía Hg (gas de desorción bruto) durante un intervalo de tiempo de 3,5 horas.

Tras un tiempo de adsorción de 19 horas, la muestra según la invención había alcanzado una carga de Hg de 403 $\mu\text{g/g}$ (0,04 porcentaje en masa).

Tras la desorción durante 3,5 horas a 150°C se ajustó una carga de 250 $\mu\text{g/g}$ (0,025 porcentaje en masa). Durante la fase de desorción, la concentración de Hg aumentó brevemente a más de 3000 $\mu\text{g/m}^3$ tras el adsorbedor. En media se midió una concentración de Hg de 2000 $\mu\text{g/m}^3$ en el gas de desorbato durante el intervalo de tiempo de desorción de 3,5 horas, lo que corresponde a un enriquecimiento del doble, referido a la concentración de entrada. La concentración de salida descendía con tiempo de desorción descendente.

En los demás ciclos, la carga a 60°C oscilaba alrededor de un valor de 400 $\mu\text{g/g}$. La cantidad de Hg desorbida permaneció igualmente constante con aproximadamente 30 % de la cantidad de Hg absorbida.

El resultado documenta que, mediante aumento de temperatura a (solo) 150°C y con el gas bruto que contiene Hg como medio de desorción, se desorbe aproximadamente 30 % de la cantidad de Hg (la denominada capacidad de carga útil).

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la producción de coque de lignito impurificado con azufre elemental, no formando el azufre elemental predominantemente ningún enlace químico irreversible con mercurio, en el que se mezcla azufre con el coque de lignito, se calienta la mezcla a una temperatura entre 120°C y 150°C, y se mantiene la temperatura durante un intervalo de tiempo entre 0,5 y 1 hora, caracterizado por que el calentamiento de la mezcla se efectúa bajo atmósfera que contiene oxígeno controlada, ajustándose el contenido en azufre a una cantidad entre 13 y 21 % en volumen, y manteniéndose el mismo en el intervalo ajustado.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el tratamiento térmico de la mezcla se efectúa durante un intervalo de tiempo de aproximadamente una hora.
- 10 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado por que, como agente de adsorción que contiene carbono, se aplica coque de lignito, que se sometió a una oxidación superficial en atmósfera húmeda, que contiene oxígeno, en su producción.