

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 445 178**

51 Int. Cl.:

C10L 9/10 (2006.01)

B01D 53/50 (2006.01)

F23K 1/00 (2006.01)

B01D 53/64 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.04.2005 E 05734895 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.09.2013 EP 1765962**

54 Título: **Reducción de las emisiones de gases de azufre resultantes del quemado de combustibles carbonosos**

30 Prioridad:

28.06.2004 US 583420 P

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

28.02.2014

73 Titular/es:

**NOX II INTERNATIONAL, LTD. (100.0%)
4281 MEADOWLARK TRAIL
STOW OH 44224, US**

72 Inventor/es:

**COMRIE, DOUGLAS C. y
VELLELLA, VINCENT A.**

74 Agente/Representante:

SUGRAÑES MOLINÉ, Pedro

ES 2 445 178 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

Reducción de las emisiones de gases de azufre resultantes del quemado de combustibles carbonosos.

5 INTRODUCCIÓN

La presente invención se refiere a procedimientos y a composiciones para disminuir las emisiones de gases de azufre tras la combustión de materiales carbonosos. En particular, se añaden composiciones de sorbente líquidas y en polvo a carbón para capturar el azufre en la ceniza e impedir la liberación de óxidos de azufre a la atmósfera.

10 Se está volviendo más difícil identificar y desarrollar fuentes de energía rentables necesarias para el crecimiento económico sostenido y el bienestar nacional. Los costes crecientes de combustibles tales como petróleo, gas y propano han conducido a un examen extenso de otras fuentes de energía disponibles. Dos de las fuentes de energía más rentables son la energía nuclear y la energía derivada del carbón. Dadas las preocupaciones públicas con la energía nuclear y sus retos de desechos a largo plazo, se está poniendo más énfasis en la energía generada a partir de carbón.

20 Existen importantes fuentes de carbón en los Estados Unidos y otros lugares. Según algunas estimaciones, las reservas conocidas pueden satisfacer grandes partes de las necesidades de energía en los dos siglos siguientes. En los Estados Unidos, se encuentra carbón de bajo valor de BTU en la cuenca del río Powder de Wyoming/Montana, yacimientos de lignito en la región norcentral (Dakota del Norte y del Sur), yacimientos sub-bituminosos del filón de East Pittsburgh en Pensilvania, Ohio y Virginia Occidental, y se encuentra hulla en la cuenca de Illinois. Excepto por los carbones de la cuenca del río Powder, los carbones de Estados Unidos tienden a caracterizarse por tener un alto contenido en azufre. Aunque puede enviarse carbón de bajo contenido en azufre a otras ubicaciones para proporcionar un combustible de quemado relativamente limpio, es más rentable para los servicios públicos quemar carbón producido localmente. En la mayoría de las partes del mundo esto significa quemar un carbón de mayor contenido en azufre para satisfacer las necesidades energéticas de la sociedad.

30 El quemado de carbón de alto contenido en azufre libera una cantidad significativa de gases que contienen azufre, lo que puede provocar lluvia ácida y otros efectos perjudiciales si se permite que se escapen de la instalación de quemado de carbón. Los servicios públicos y otros consumidores de carbón están esforzándose continuamente para reducir o eliminar la cantidad de azufre emitida por las centrales energéticas y las calderas alimentadas con carbón, con el fin de proteger el medio ambiente y la salud de sus trabajadores y clientes. Una estrategia eficaz implica actualizar instalaciones de quemado de carbón más antiguas con lavadores de gases por vía húmeda para la captura de azufre. Estas instalaciones son normalmente de gran tamaño y consumen hasta el 5% de la energía generada por la central. Aunque se usan ampliamente, su coste está volviéndose casi prohibitivamente caro, lo que conduce a subidas de las tarifas que debe abonar en última instancia el consumidor o contribuyente.

40 Una alternativa al lavado de gases por vía húmeda para la eliminación de azufre es la aplicación de materiales de sorción y estabilización de azufre al carbón. Se ha realizado una gran cantidad de trabajo en esta área debido a su facilidad de aplicación y eliminación de altos costes de inversión para el equipo tal como se necesita en operaciones de lavado de gases por vía húmeda. La aplicación de sorbente de azufre directamente al carbón tiene la ventaja de un largo tiempo de retención con los gases de horno, permitiendo así una mayor captura de azufre.

45 La patente estadounidense n.º 4,824,441 de Kindig comenta varios métodos que se han probado intentando mejorar la captura de azufre, Kelly, *et al.*, concluyeron (first joint symposium on Dry SO₂ and simultaneous SO₂/NO_x Control Technologies ("Primer simposio conjunto sobre tecnologías de control de SO₂/NO_x simultáneo y SO₂ seco", documento EPA 600/9-85-020a, artículo n.º 14 de julio de 1985) que los sorbentes de azufre deben inyectarse aguas abajo para evitar altas temperaturas pico en la zona de combustión. También se sugirió que el tiempo de permanencia de los sorbentes a base de calcio debe maximizarse en la zona de 982-1232°C (1800-2250°F) del horno. El trabajo llevado a cabo por Dykema (patente estadounidense n.º 4,807,542) sugiere el uso de silicio para ayudar a maximizar la captura de azufre cuando se combina con CaO como agente de remediación. Steinberg en las patentes estadounidenses n.ºs 4,602,918 y 4,555,392 ha sugerido el uso de cemento Portland como sorbente para carbón. Además, la solicitud de patente alemana DE3015710A1 da a conocer un método para la unión de azufre de material combustible y la patente estadounidense 5,126,300 da a conocer materiales compuestos de arcilla para la eliminación de SO_x de corrientes de gases de chimenea.

60 Tal como indican estas referencias, existe la necesidad de una remediación rentable de azufre, nitrógeno, mercurio y cloro que resultan de la combustión de carbón. Todavía son necesarias técnicas de eliminación más eficaces y menos costosas para desarrollar y utilizar eficazmente recursos de carbón de alto contenido en azufre.

EXPLICACIÓN DE LA INVENCION

65 En diversas realizaciones, la invención proporciona un procedimiento para quemar carbón u otros combustibles carbonosos en el que el azufre y otros compuestos no deseados se capturan y retienen en una forma similar a cerámica no reactiva tras la fase de combustión. En diversas realizaciones, una variedad de sorbentes líquidos y en

polvo se añaden al carbón antes de la combustión para eliminar azufre y otros elementos no deseados de los productos de combustión volátiles.

En diversas realizaciones, el procedimiento de la presente invención implica la captura de azufre en una matriz a base de cerámica y calcio utilizando polvos alcalinos de múltiples elementos y/o nitratos y nitritos a base de bromuro y calcio fuertemente oxidantes. Estos materiales de remediación cuando se aplican en un polvo complejo que contiene múltiples elementos dan como resultado una captura de azufre superior que la que conseguirían estos elementos de manera individual. En algunas realizaciones, los materiales contienen bentonitas y metacaolines, que ayudarán a elevar el punto de fusión de la ceniza, minimizando así la oxidación y disminuyendo la tenacidad de la ceniza, la adhesión y la formación de escoria.

Las composiciones de sorbente en polvo contienen materiales inorgánicos que proporcionan fuentes de silicio, aluminio, calcio, hierro y magnesio. En una realización, el sorbente en polvo contiene cemento Portland, óxido de calcio, una arcilla y un material dolomítico. Se ha encontrado que la adición del absorbente en polvo a carbón antes de la combustión atenúa o reduce la cantidad de gases de azufre producidos durante el quemado del carbón, o aumenta de manera equivalente la cantidad de azufre contenido en la ceniza tras la combustión. Por tanto, la invención proporciona un método para reducir la cantidad de gases de azufre liberados a la atmósfera según la reivindicación 1. Ventajosamente, el sorbente puede añadirse al carbón a niveles de hasta el seis % en peso, evitando grandes acumulaciones de cenizas durante la combustión.

En diversas realizaciones, se proporcionan sorbentes en polvo que reducen la cantidad de mercurio y/o cloro en el gas de combustión así como la cantidad de azufre. Sorbentes en polvo preferidos para la atenuación o reducción de mercurio contienen además de los metales indicados anteriormente, un componente que comprende un compuesto inorgánico que contiene cloro soluble en agua. Adicionalmente, los sorbentes de mercurio contienen preferiblemente componentes adicionales seleccionados del grupo que consiste en silicatos, hidróxidos y óxidos de potasio y sodio. En una realización preferida, el sorbente de mercurio contiene cemento Portland, cloruro de sodio, óxido de calcio, metacaolín, y al menos una sal de metal alcalino seleccionada del grupo que consiste en silicatos, hidróxidos y óxidos.

En realizaciones preferidas, los sorbentes en polvo respectivos comprenden además componentes que contribuyen a oxidar aniones en la composición de sorbente. Aniones oxidantes preferidos incluyen nitratos y nitritos. Los aniones oxidantes pueden añadirse en forma de nitrato de calcio y nitrito de calcio, o como otras sales de aniones oxidantes, dependiendo del nivel de calcio proporcionado de otro modo en la composición de sorbente y otros factores.

Los aniones oxidantes pueden añadirse a la composición de sorbente en polvo en forma de sales inorgánicas sólidas. En una realización preferida, se aplican los aniones oxidantes tales como nitrito y nitratos al carbón en una etapa independiente. En una realización preferida, se aplica una disolución acuosa que comprende aproximadamente del 20% al 80% de sales inorgánicas que comprenden los aniones oxidantes al carbón. Preferiblemente, se aplica la disolución al carbón antes de aplicarse un sorbente en polvo.

En una realización preferida, se aplica un sorbente líquido que comprende calcio u otras sales de nitratos y nitritos al carbón. Después de eso, se aplican los sistemas de sorbentes en polvo descritos anteriormente al carbón humedecido, para formar una composición de carbón combustible. Alternativamente, puede añadirse una composición de sorbente líquida o sólida que contiene nitrato de calcio y nitrito de calcio al carbón y el carbón someterse a combustión adicional, con una reducción observada en la cantidad de gases de azufre que se liberan a la atmósfera, mientras que al mismo tiempo se observa que aumenta la cantidad de azufre en la ceniza.

Los sorbentes pueden añadirse directamente a carbón bruto o a combustible triturado y pulverizado. Los sorbentes líquidos pueden añadirse a través de un sistema de barras de rociado directamente al combustible a medida que pasa sobre una cinta transportadora u otro sistema de transporte. Alternativamente, el líquido puede añadirse al interior de una mezcladora en la que se mezcla el combustible con el sorbente líquido antes de la combustión. Los sorbentes en polvo se añaden preferiblemente a un combustible triturado y pulverizado en un sistema de mezcladora antes de la combustión. Tal como se comentó, en una realización preferida, los sorbentes en polvo se añaden a carbón que ya se ha humedecido con un sistema de sorbente líquido. Se prefiere añadir los sorbentes de tal manera que se maximice el tiempo de contacto entre el sorbente y el combustible durante la combustión. Esto dará como resultado, a su vez, la sinterización de los elementos calcio y azufre en la caldera en un grado preferido. De manera conveniente, los sorbentes de azufre líquidos se añaden generalmente en la razón de sorbente con respecto a azufre de entre uno y dos. Tales niveles de adición son suficientes generalmente para adsorber azufre y combustibles que tienen un contenido en azufre que oscila entre aproximadamente el 2% y aproximadamente el 4,5%. Las adiciones típicas comprenden añadir aproximadamente el 6% en peso de sorbente, relacionado con el peso de la alimentación de combustible bruta.

En diversas realizaciones, el procedimiento de la invención implica la captura de azufre en una matriz a base de cerámica y calcio utilizando polvos alcalinos de múltiples elementos, opcionalmente junto con aniones oxidantes tales como nitratos y nitritos, preferiblemente a base de calcio. Los materiales de remediación, cuando se aplican en

un polvo complejo que contiene múltiples elementos, dan como resultado una mayor captura de azufre que la que conseguirían los materiales si no de manera individual. En una realización preferida, los sorbentes en polvo contienen arcillas acopladas con hierro y otros elementos. Se cree que la presencia de estos elementos actúa para minimizar o disminuir el punto de fusión de la ceniza. Esto conduce a una disminución de la cohesividad y la tenacidad de la ceniza de modo que se acumula menos ceniza en la caldera y se obtiene una mejor transferencia de calor. Esta minimización de la formación de escoria, o acumulación de la ceniza en la caldera durante la combustión, proporciona ventajas al uso de las composiciones y los procedimientos de la invención.

Resultarán evidentes áreas de aplicabilidad adicionales de la presente invención a partir de la descripción detallada proporcionada a continuación en el presente documento. Debe entenderse que la descripción detallada y los ejemplos específicos, aunque indican algunas realizaciones preferidas de la invención, sólo se pretenden para fines de ilustración y no pretenden limitar el alcance de la invención.

DESCRIPCIÓN

La siguiente descripción de la(s) realización/realizaciones preferida(s) es de naturaleza meramente a modo de ejemplo y no pretende limitar en modo alguno la invención, su aplicación o usos.

En diversas realizaciones, la invención proporciona composiciones de sorbente líquidas y en polvo y métodos para aplicarlas a combustible carbonoso. El carbón es un combustible carbonoso preferido para usarse en realizaciones de la invención. Cuando se quema carbón u otro combustible carbonoso que contiene azufre, se liberan gases de azufre a la atmósfera. Asimismo, si el carbón u otro combustible carbonoso contiene cloro o mercurio, esos elementos pueden liberarse a la atmósfera. Dado que el azufre, cloro y mercurio así liberados contaminarían de otro modo la atmósfera, es deseable impedir o reducir esa liberación mediante el uso de sorbentes líquidos y en polvo de la invención.

Mediante el uso de algunas de las realizaciones de métodos y composiciones de la invención, tras la combustión del combustible carbonoso para liberar su energía almacenada, se reduce la cantidad de gases de azufre en el producto de combustión, y aumenta la cantidad de azufre en la ceniza, con relación a la cantidad de gases de azufre y azufre en la ceniza, respectivamente, que se producirían mediante la combustión del combustible carbonoso sin aplicar las composiciones de sorbente líquidas y/o en polvo de la invención.

Las composiciones de sorbente y líquidas de la invención contienen una variedad de componentes inorgánicos que son fuentes de elementos activos y compuestos en las composiciones. Algunos de los componentes son solubles en agua y se aplican de manera conveniente como parte de una composición de sorbente líquida. Otros componentes de las composiciones de sorbente de la invención son insolubles en agua y se añaden por tanto preferiblemente como sólidos, o como parte de las denominadas composiciones en polvo, al combustible carbonoso mediante una variedad de procedimientos físicos, incluyendo mezclado. En diversas realizaciones, se prefiere añadir tanto una composición de sorbente líquida como una en polvo al combustible carbonoso, para lograr las ventajas de la invención comentadas adicionalmente a continuación.

En otras realizaciones, se proporcionan composiciones de combustible carbonoso combustibles que son el producto de la aplicación o la adición de las diversas composiciones de sorbente en polvo y/o líquidas sobre el combustible carbonoso. En la puesta en práctica de las composiciones de combustible carbonoso combustibles de la invención, ha de apreciarse que los materiales inorgánicos aplicados al combustible carbonoso para proporcionar las composiciones pueden añadirse de una variedad de maneras, incluyendo la aplicación de diversos sorbentes líquidos y en polvo de la invención.

En diversas realizaciones preferidas, pueden usarse composiciones y métodos de la invención para remediar o atenuar la cantidad de mercurio y otros elementos perjudiciales liberados a la atmósfera tras la combustión de combustibles carbonosos. Tal como se comenta en detalle adicionalmente a continuación, se realizan composiciones y métodos que reducen la cantidad de mercurio o cloro emitida y se ponen en práctica esencialmente de la misma manera que para aquellas composiciones que se obtienen más directamente para la remediación de gases de azufre.

En una realización, la invención proporciona un método de aplicación de una composición de sorbente sobre un combustible carbonoso y realización de la combustión del combustible carbonoso para liberar la energía almacenada. La composición de sorbente contiene una fuente de ion calcio y una fuente de un anión oxidante. Un anión oxidante es aquél que facilita la oxidación de azufre en el combustible carbonoso a azufre y otros componentes no volátiles que acabarán en la ceniza del combustible carbonoso quemado. Los ejemplos no limitativos de aniones oxidantes incluyen aniones nitrato y nitrito. En una realización preferida, la composición de sorbente contiene nitrito de calcio y/o nitrato de calcio. En diversas realizaciones, la composición de sorbente comprende además bromuro de calcio.

En una realización de la invención, se aplica la composición de sorbente sobre el combustible carbonoso aplicando una disolución acuosa que contiene el calcio y el anión oxidante sobre el combustible. Se aplica una cantidad eficaz

de la composición de sorbente sobre el combustible carbonoso para reducir la cantidad de gases de azufre liberados a la atmósfera tras la combustión. En diversas realizaciones, se añade hasta el 6% de la composición de sorbente sobre el combustible. En otras realizaciones diversas, se aplica hasta el 3% o hasta el 1,5% de la composición de sorbente al combustible, basándose los porcentajes en el peso seco del combustible. También pueden aplicarse mayores cantidades de los sorbentes.

En otras realizaciones preferidas diversas, la composición de sorbente contiene además fuentes inorgánicas de una variedad de elementos que han mostrado ser útiles en la reducción de la cantidad de gases de azufre emitidos durante la combustión. En una realización preferida, la composición de sorbente contiene además fuentes inorgánicas de silicio, aluminio y hierro. Preferiblemente, el sorbente comprende además una fuente inorgánica de magnesio. El sorbente puede contener fuentes inorgánicas insolubles adicionales de calcio tales como óxido de calcio. En un ejemplo no limitativo, el método comprende añadir una composición en polvo que contiene silicio, aluminio, calcio, hierro y magnesio sobre el combustible carbonoso. Los elementos pueden proporcionarse en forma de componentes tales como cemento Portland, dolomita y dolomita calcinada. En una realización particularmente preferida, el método comprende aplicar una disolución acuosa que contiene nitrato de calcio y nitrito de calcio sobre combustible carbonoso particulado tal como carbón, y añadir una composición en polvo que contiene silicio, aluminio, calcio, hierro y magnesio sobre el combustible humedecido.

En una realización alternativa, la composición de sorbente contiene cemento Portland, óxido de calcio, un material dolomítico seleccionado del grupo que consiste en dolomita y dolomita calcinada, y preferiblemente una arcilla de aluminosilicato. Preferiblemente, se añade hasta el 6% en peso, hasta el 3% en peso, o hasta el 1,5% en peso de la composición de sorbente sobre el combustible, basándose en el peso seco de la composición de sorbente y el combustible.

La arcilla puede seleccionarse de una amplia variedad de materiales. Arcillas preferidas incluyen montmorillonita de calcio, montmorillonita de sodio, caolín, y combinaciones de los mismos. En un ejemplo no limitativo, la composición de sorbente comprende de aproximadamente el 20% a aproximadamente el 50% en peso de cemento Portland, de aproximadamente el 20% a aproximadamente el 40% en peso de óxido de calcio, de aproximadamente el 15% a aproximadamente el 25% en peso del material dolomítico y de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 15 por ciento en peso de la arcilla. Una composición de sorbente a modo de ejemplo comprende aproximadamente el 30% en peso de cemento Portland, aproximadamente el 40% en peso de óxido de calcio, aproximadamente el 20% en peso de material dolomítico y aproximadamente el 10% de arcilla.

La composición de sorbente puede comprender además una sal oxidante seleccionada del grupo que consiste en nitratos metálicos solubles, nitritos metálicos solubles, y combinaciones de los mismos. Nitratos y nitritos metálicos solubles preferidos incluyen los de los metales alcalinos y los metales alcalinotérreos. El nitrato de calcio y el nitrito de calcio, así como su combinación, son sales oxidantes particularmente preferidas.

Cuando la composición de sorbente contiene sales oxidantes, las sales oxidantes pueden aplicarse al combustible en una disolución acuosa que contiene los nitratos y nitritos metálicos solubles comentados anteriormente. Por tanto, en una realización preferida, puede aplicarse una disolución de nitratos y/o nitritos, tales como nitrato de calcio y nitrito de calcio, en una disolución acuosa al combustible, seguido por la aplicación de una composición de sorbente sólida o en polvo que contiene cemento Portland, óxido de calcio, un material dolomítico tal como se comentó anteriormente, y preferiblemente una arcilla tal como se comentó anteriormente. Preferiblemente, se aplica hasta el 6 por ciento en peso de la composición de sorbente al combustible. En diversas realizaciones, puede aplicarse hasta el 3 por ciento en peso de una composición en polvo tal como se describió anteriormente y hasta el 3 por ciento en peso de una composición de sorbente líquida. En una realización particularmente preferida, puede aplicarse hasta el 3 por ciento en peso de la composición en polvo al combustible así como hasta el 1,5 por ciento en peso de los sólidos en el sorbente líquido, basándose en el peso del combustible carbonoso.

En una realización alternativa de aplicación de una composición de sorbente en polvo sobre combustible carbonoso y realización de la combustión del combustible, la composición de sorbente aplicada al combustible contiene cemento Portland, al menos un compuesto inorgánico que contiene cloro soluble en agua, óxido de calcio, opcional y preferiblemente una arcilla, y al menos una sal de metal alcalino seleccionada del grupo que consiste en silicato de sodio, silicato de potasio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, óxido de sodio y óxido de potasio. En algunas realizaciones, se ha encontrado que la adición de tal composición de sorbente en polvo reduce la cantidad de mercurio en los productos de combustión así como la cantidad de azufre.

Se cree que el compuesto inorgánico que contiene cloro soluble en agua proporciona cloro en una forma que interacciona con el mercurio procedente del carbón para formar productos de combustión no volátiles. Se cree que la solubilidad en agua del compuesto que contiene cloro compuesto ayuda en su adsorción sobre el carbón antes de la combustión, y un mezclado íntimo con el combustible que contiene mercurio. Se conoce una amplia variedad de compuestos inorgánicos que contienen cloro solubles en agua. Los ejemplos no limitativos incluyen cloruro de sodio, cloruro de potasio, clorato de sodio y clorato de potasio.

La composición de sorbente aplicada para remediar mercurio y azufre contiene los componentes individuales en

cantidades suficientes para eliminar o reducir eficazmente la cantidad de azufre y mercurio emitidos a partir del procedimiento de combustión. En una realización a modo de ejemplo no limitativa, la composición de sorbente comprende de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 30% en peso de cemento Portland, de aproximadamente el 2 a aproximadamente el 5% en peso de compuesto de cloro inorgánico, de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 40% en peso de óxido de calcio, de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 30% en peso de la arcilla y de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 9% en peso de la sal de metal alcalino. La composición de sorbente puede comprender además al menos una sal oxidante tal como se comentó anteriormente. Sales oxidantes preferidas incluyen nitrato de calcio, nitrito de calcio, y combinaciones de los mismos. Tal como se comentó anteriormente, una realización preferida incluye aplicar un sorbente líquido que contiene al menos una de las sales oxidantes sobre el combustible carbonoso. Antes o después de la adición del sorbente líquido, pero preferiblemente después, la composición de sorbente en polvo descrita anteriormente puede mezclarse con el combustible.

En una realización preferida alternativa, el sorbente líquido añadido al combustible carbonoso no contiene las sales o aniones oxidantes comentados anteriormente, sino en su lugar al menos una sal de metal alcalino seleccionada del grupo que consiste en silicato de potasio, silicato de sodio, hidróxido de potasio e hidróxido de sodio. El sorbente líquido puede añadirse al combustible carbonoso o bien antes o bien después de aplicarse la composición en polvo.

En algunas realizaciones, sólo se aplica un sorbente líquido sobre el carbón antes de la combustión, sin la necesidad de añadir una composición en polvo adicional. En una realización preferida, el líquido se compone de agua y sólidos disueltos. Los sólidos disueltos se componen de una sal o sales de calcio seleccionadas del grupo que consiste en nitrato de calcio, nitrito de calcio, y combinaciones de los mismos, así como otros componentes solubles en agua opcionales. En realizaciones preferidas, se aplica hasta el 6% en peso de los sólidos en el sorbente líquido sobre el carbón. Puede aplicarse más del 6% en peso, sin embargo, se desea mantener la adición de sólidos al mínimo para evitar la necesidad de una manipulación cara de la ceniza tras la combustión. En otra realización preferida, se aplica hasta el 3% en peso de los sólidos en el sorbente líquido sobre el carbón. En una realización preferida, el sorbente líquido comprende tanto nitrato de calcio como nitrito de calcio. El sorbente líquido que contiene el nitrato de calcio y/o nitrito de calcio contiene generalmente desde aproximadamente el 30% hasta aproximadamente el 79% en peso de agua. El nivel inferior de agua está determinado por la solubilidad de las sales, mientras que el nivel superior de agua es relativamente arbitrario. Sin embargo, el nivel superior de agua en la composición de sorbente está determinado por el deseo de añadir eficazmente sólidos sobre el combustible carbonoso mediante rociado u otros medios. Se ha encontrado que pueden añadirse otros compuestos inorgánicos a los sorbentes líquidos que ayudan en la humectación del combustible carbonoso. Por ejemplo, puede añadirse bromuro de calcio al sorbente líquido para aumentar la humectación.

Aún en otra realización alternativa de métodos de la invención, se aplica un sorbente líquido sobre el carbón seguido por la aplicación de una composición de sorbente en polvo. El sorbente líquido puede contener o no calcio, pero comprende agua y un grupo de sólidos seleccionados del grupo que consiste en nitratos metálicos solubles y nitritos metálicos solubles; puede añadirse bromuro de calcio al sorbente líquido para aumentar la humectación.

Aún en otra realización alternativa de métodos de la invención, se aplica un sorbente líquido sobre el carbón seguido por la aplicación de una composición de sorbente en polvo. El sorbente líquido puede contener o no calcio, pero comprende agua y un grupo de sólidos seleccionados del grupo que consiste en nitratos metálicos solubles, nitritos metálicos solubles, y combinaciones de los mismos. Como en otras realizaciones, nitratos y nitritos preferidos incluyen las sales de calcio. En la presente realización, la composición de sorbente en polvo es una que contiene al menos calcio. En una realización preferida, la composición de sorbente en polvo comprende además silicio, aluminio, hierro y magnesio. En una composición a modo de ejemplo, el sorbente en polvo comprende cemento Portland, óxido de calcio, preferiblemente una arcilla de aluminosilicato, y un material dolomítico seleccionado del grupo que consiste en dolomita y dolomita calcinada. En una realización alternativa, la composición de sorbente en polvo comprende cemento Portland, óxido de calcio, al menos un compuesto inorgánico que contiene cloro soluble en agua, preferiblemente una arcilla de aluminosilicato, y al menos una sal de metal alcalino seleccionada del grupo que consiste en silicato de potasio, silicato de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de sodio, óxido de potasio y óxido de sodio. Cuando la composición de sorbente en polvo comprende los compuestos inorgánicos que contienen cloro, las composiciones son especialmente adecuadas para reducir el mercurio en los productos de combustión del combustible.

Además de los métodos de la invención, la invención también proporciona diversas composiciones de combustible carbonoso combustibles. Las composiciones contienen hasta el 99% en peso de combustible carbonoso particulado y hasta el 10% en peso basándose en el peso de las composiciones de combustible carbonoso combustibles totales de materiales inorgánicos. En una primera realización alternativa, los materiales inorgánicos incluyen óxido de calcio, al menos un compuesto de calcio seleccionado del grupo que consiste en nitrato de calcio, nitrito de calcio, y combinaciones de los mismos; una fuente inorgánica de silicio; una fuente inorgánica de aluminio; una fuente inorgánica de hierro; y preferiblemente una fuente inorgánica de magnesio. Los materiales inorgánicos pueden comprender además bromuro de calcio. En una realización a modo de ejemplo, los materiales inorgánicos comprenden nitrato de calcio, nitrito de calcio, cemento Portland, óxido de calcio, preferiblemente una arcilla de aluminosilicato, y un material dolomítico seleccionado del grupo que consiste en dolomita y dolomita calcinada.

En un aspecto de la invención, los materiales inorgánicos son el resultado de la deposición o aplicación de los sorbentes líquidos y/o en polvo comentados anteriormente.

5 En una realización alternativa, los materiales inorgánicos incluyen cemento Portland, al menos un compuesto inorgánico que contiene cloro soluble en agua, una arcilla de aluminosilicato y una arcilla de metal alcalino seleccionada del grupo que consiste en silicato de sodio, silicato de potasio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, óxido de sodio y óxido de potasio. En una realización a modo de ejemplo, los materiales inorgánicos comprenden:

- 10 desde aproximadamente el 20% hasta aproximadamente el 40% en peso de cemento Portland;
- desde aproximadamente el 20% hasta aproximadamente el 40% en peso de óxido de calcio;
- desde aproximadamente el 2% hasta aproximadamente el 5% en peso de al menos un compuesto inorgánico que contiene cloro soluble en agua;
- desde aproximadamente el 20% hasta aproximadamente el 30% en peso de arcilla; y
- 15 desde aproximadamente el 1% hasta aproximadamente el 9% en peso de sales de metales alcalinos.

En diversas realizaciones a modo de ejemplo, el compuesto inorgánico que contiene cloro soluble en agua y la arcilla de aluminosilicato son tal como se describieron anteriormente. En esta y otras realizaciones descritas anteriormente, la arcilla puede seleccionarse de varios materiales inorgánicos adecuados. Los ejemplos no limitativos de arcilla adecuada incluyen montmorillonita de calcio, montmorillonita de sodio, hectorita, esmectitas, ilitas, caolín y metacaolín.

El combustible carbonoso para su uso en la invención puede usarse tal como se suministra o puede prepararse para la aplicación de composiciones de sorbente líquidas y en polvo de la invención. En una realización preferida, se muele carbón hasta un tamaño uniforme, por ejemplo $\frac{1}{4}$ ", antes de la aplicación de la composición de sorbente. Los sorbentes líquidos pueden añadirse directamente al combustible pulverizado o molido. Para sorbentes líquidos, la adición puede realizarse con un sistema de barras de rociado que puede dirigirse al combustible a medida que pasa sobre una cinta transportadora u otros sistemas de transporte. Alternativamente, el sorbente líquido puede añadirse al combustible particulado en una mezcladora. Las composiciones de sorbente en polvo de la invención se aplican generalmente al carbón particulado directamente. En una realización preferida, el carbón particulado y las composiciones de sorbente sólidas se combinan entre sí en mezcladoras o dispositivos similares. Alternativamente o además, se añaden composiciones de sorbente al interior de pulverizadores que pulverizan el carbón antes de la inyección.

35 El carbón es un combustible carbonoso preferido para su uso en la invención. El carbón adecuado para su uso en la invención incluye hullas, carbones de antracita y carbones de lignito. Otros combustibles carbonosos incluyen, sin limitación, diversos tipos de aceites combustibles, mezclas de carbón-petróleo, mezclas de carbón-petróleo-agua y mezclas de carbón-agua. Cuando el combustible carbonoso es distinto a carbón particulado u otro combustible tal como se describió, el método de adición de los sorbentes líquidos y sólidos descrito anteriormente puede adaptarse para su uso con los combustibles líquidos según principios conocidos en la técnica.

El cemento Portland es un artículo comercial, ejemplificado según las normas ASTM como tipo I, II, III, IV o V. El cemento Portland consiste principalmente en silicatos de di y tri-calcio. En algunas realizaciones, se fabrica calcinando caliza con arena en un horno a alta temperatura. Se tritura el clínker resultante y se muele para formar un producto de cemento.

La composición de los cementos Portland se notifica en cuanto al porcentaje en peso de diversos óxidos metálicos. Particularmente, un cemento Portland contiene más de aproximadamente el 60% en peso de óxido de calcio, aproximadamente el 20 - 30% en peso de dióxido de silicio, y desde aproximadamente el 2 - 6% en peso de trióxidos de aluminio, así como generalmente cantidades menores de equivalentes de óxido de hierro (III) y óxido de magnesio. En algunas realizaciones, se prefiere el cemento Portland tipo III porque presenta sistemáticamente el mayor contenido en óxido de calcio. En diversas realizaciones comentadas en esta memoria descriptiva, el cemento Portland se describirá por tanto como que contiene o que comprende óxido de calcio, dióxido de silicio, dióxido de aluminio, óxido de hierro y óxido de magnesio. Ha de entenderse que una representación de este tipo es una forma abreviada de describir la composición del cemento Portland, que tal como se comentó anteriormente está definida en las normas ASTM. El cemento Portland y otros componentes inorgánicos de las diversas composiciones de sorbente de la invención se describirán alternativamente como que contienen una fuente de calcio, una fuente de silicio, una fuente de aluminio, una fuente de hierro y una fuente de magnesio.

60 Las arcillas de aluminosilicato son componentes opcionales y preferidos en muchas de las composiciones de sorbente en polvo de la invención. Cuando están presentes, pueden seleccionarse de una amplia variedad de materiales tal como se comentó anteriormente. En diversas realizaciones, arcillas preferidas incluyen montmorillonita de calcio, montmorillonita de sodio, caolín y metacaolín.

65 En diversas realizaciones, las composiciones de sorbente contienen materiales inorgánicos que contienen cloro solubles en agua. Los ejemplos no limitativos de materiales inorgánicos que contienen cloro solubles incluyen los

cloruros, cloritos, cloratos, hipocloritos y percloratos solubles. En una realización preferida, los materiales inorgánicos que contienen cloro solubles se seleccionan del grupo que consiste en sales de metales alcalinotérreos que contienen los aniones anteriores y sales de metales alcalinos que contienen los aniones anteriores. Se prefieren particularmente las sales de sodio y potasio. En diversas realizaciones, el material inorgánico que contiene cloro se selecciona del grupo que consiste en cloruro de potasio, cloruro de sodio, clorato de potasio y clorato de sodio. También pueden usarse mezclas o combinaciones de compuestos inorgánicos que contienen cloro.

En algunas realizaciones, los sorbentes líquidos de la invención contienen sales oxidantes, tales como los nitratos y o nitritos de calcio u otros metales alcalinotérreos o de metales alcalinos. En una realización preferida, las sales oxidantes comprenden tanto el nitrato como el nitrito de un metal alcalino o metal alcalinotérreo. Cuando están presentes tanto nitritos como nitratos, su proporción relativa puede oscilar entre aproximadamente 5:95 y 95:5. En una realización preferida, la proporción es de aproximadamente 1:1, o de 50:50. Cuando las sales oxidantes contienen nitrato de calcio o nitrito de calcio, el sorbente líquido puede contener además preferiblemente una sal inorgánica que mejora la capacidad humectante del nitrato de calcio y el nitrato de calcio en disolución. Un agente humectante preferido para este fin es bromuro de calcio. Una disolución que contiene el 10 - 30% en peso de nitrato de calcio, el 10 - 30% en peso de nitrito de calcio y el 1 - 10% en peso bromuro de calcio, siendo el resto agua, se vende comercialmente como adyuvante de fraguado a baja temperatura para hormigón.

Cuando se añaden tanto un sorbente líquido como un sorbente en polvo, la proporción relativa del sorbente en polvo y el sorbente líquido puede oscilar entre aproximadamente 5:95 y 95:5. En una realización preferida, las composiciones de sorbente en polvo y las composiciones de sorbente líquidas de la invención se añaden al combustible carbonoso en una razón de aproximadamente 1:1. La razón que va a usarse depende de la concentración relativa de componentes en los dos sorbentes, así como del nivel de incorporación deseado en la composición de combustible de los componentes respectivos de los dos sorbentes.

La composición en polvo y las composiciones líquidas se añaden al combustible en un nivel eficaz, teniendo en cuenta que es deseable minimizar la adición de las composiciones de sorbente si es posible para evitar la necesidad de manipular o desechar grandes volúmenes de ceniza. De manera conveniente, se ha encontrado que adiciones de hasta aproximadamente el 6% en peso de los materiales sólidos (es decir, no más de aproximadamente el 6% en peso) en la composición de sorbente en polvo y/o líquida pueden conducir a resultados aceptables. En realizaciones preferidas, se añaden hasta el 3% en peso de las composiciones en polvo y hasta el 3% en peso de los sólidos en las composiciones de sorbente líquidas al combustible carbonoso. En algunas realizaciones, se aplican el 3% en peso de una composición en polvo y el 3% en peso de una composición líquida al combustible antes del quemado. Si la composición líquida se compone del 50% de sólidos, esto corresponde a añadir el 1,5% en peso de los sólidos de la composición líquida sobre el combustible carbonoso.

Cuando se añaden ambas, el orden de adición de las composiciones de sorbente líquidas y las composiciones de sorbente en polvo puede variarse para lograr los resultados deseados. En muchas realizaciones, se prefiere añadir la composición de sorbente líquida al combustible antes de añadir la composición de sorbente en polvo. Esto tiene la tendencia de mejorar la adhesión de los componentes en polvo, que se aplican sobre un combustible humedecido.

Material dolomítico tal como se usa en la invención es un material de carbonato de calcio y magnesio. Está disponible comercialmente como dolomita o, en una realización alternativa, como la denominada dolomita calcinada. La dolomita calcinada es el producto del calentamiento o la calcinación del material de dolomita. Se cree que la dolomita calcinada es una combinación de material de óxido de magnesio y óxido de calcio. En diversas realizaciones, se cree que la adición de magnesio dolomítico mantiene abierta la estructura celular del material de silicato y aluminosilicato para una absorción de azufre mejorada. En una realización preferida, se proporciona magnesio dolomítico además del magnesio que se proporciona en el cemento Portland.

El uso de los métodos y composiciones de la invención da como resultado el quemado de carbón y de otros combustibles carbonosos con una emisión reducida de gases de azufre volátiles o compuestos perjudiciales a la atmósfera tras la combustión. Además del efecto perjudicial para la salud y el medio ambiente de los gases de azufre emitidos, otra preocupación importante para los servicios públicos y otros consumidores de carbón es el esquema normativo sobre la emisión de óxidos de azufre. Específicamente, los reglamentos actuales en los Estados Unidos requieren que si se libera más de 1,2 libras (aproximadamente 550 g) de dióxido de azufre a la atmósfera por cada millón de BTU de carbón que se quema, el operario de la instalación de carbón debe adquirir los denominados créditos de contaminación o atenuar la liberación de gases de azufre por debajo de ese nivel. Dependiendo de la cantidad de azufre en el carbón, tales créditos de contaminación pueden constituir un importante gasto de funcionamiento. Por consiguiente, sería beneficioso reducir la emisión de azufre por debajo de ese nivel. El carbón que puede quemarse en centrales energéticas y otras instalaciones con la liberación concomitante de menos de 1,2 libras de dióxido de azufre por millón de BTU se denomina en los Estados Unidos carbón conforme. En diversas realizaciones, las composiciones y los métodos de la invención dan como resultado la producción de carbón conforme que puede quemarse para generar electricidad y para otros usos sin perjudicar el medio ambiente ni incurrir en responsabilidades para costes normativos por contaminación.

La invención se ha descrito con respecto a diversas realizaciones preferidas. Se proporcionan realizaciones no

limitativas adicionales en los siguientes ejemplos.

La descripción de la invención es meramente a modo de ejemplo y, por tanto, se pretende que variaciones que no se apartan de la esencia de la invención estén dentro del alcance de la invención. Tales variaciones no deben considerarse como que se apartan del espíritu y alcance de la invención.

EJEMPLOS

Ejemplo 1- Composición en polvo 1 (según la invención)

Se mezcla una composición en polvo que contiene el 30% en peso de cemento Portland, el 40% en peso de óxido de calcio, el 20% en peso de dolomita y el 10% en peso de montmorillonita de calcio.

Ejemplo 2 (según la invención)

Se muele hasta -1/4" carbón de tipo lignito de Minkota que tiene un contenido en azufre bruto de aproximadamente el 2,0% en peso, un contenido en ceniza de aproximadamente el 16% en peso, y un contenido en humedad de aproximadamente el 30% y se mezcla o bien sin sorbente (ejemplo comparativo 1), o bien con un sorbente que consiste únicamente en cemento Portland (ejemplo comparativo 2) o bien con un sorbente que consiste en el sorbente en polvo 1 del ejemplo 1. La adición de material sorbente al carbón es del 6% en peso.

Para las composiciones que contienen los sorbentes, se mezclan las composiciones de sorbente respectivas y el carbón en una mezcladora Hobart con una paleta vertical a 60-90 rpm durante dos minutos. Entonces se someten a combustión las muestras de carbón. Se determina el azufre total en las muestras según la norma ASTM D-4239, mientras que se determina el azufre total sorbido en la ceniza según la norma ASTM D-5016. Según los datos en la tabla, el quemado del carbón bruto (ejemplo comparativo 1) da como resultado que el 61% del azufre se sorbe en la ceniza, mientras que la adición de cemento Portland como sorbente (ejemplo comparativo 2) aumenta el porcentaje sorbido hasta el 71%. La muestra de carbón (mostrada como ejemplo 2) que tiene el sorbente en polvo del ejemplo 1 muestra el 79,9% de azufre sorbido en la ceniza.

	% de azufre en la muestra	% de azufre sorbido en la ceniza
Ej. comparativo 1	2,07	61,0
Ej. comparativo 2	2,00	71,0
Ejemplo 2	1,95	79,9

Ejemplo 3a - Composición en polvo 2

Se mezcla una composición de sorbente en polvo que contiene el 30% en peso de cemento Portland, el 3% en peso de cloruro de sodio, el 33% en peso de óxido de calcio, el 25% en peso de metacaolín, el 4,5% en peso de silicato de potasio anhidro y el 4,5% en peso de polvo de hidróxido de potasio.

Ejemplo 3b - Composición de sorbente líquida 1

La composición de sorbente líquida 1, disponible comercialmente de Grace Chemical con el nombre comercial DCI, contiene el 10 - 15% de nitrito de calcio, el 10 - 25% de nitrato de calcio, el 1 - 3% de bromuro de calcio, siendo el resto agua.

Ejemplo 4 – Hulla de la mina Crown III de Illinois

El carbón del ejemplo 4 es hulla de la mina Crown III de Illinois que contiene aproximadamente el 4% en peso de azufre, el 10,6% en peso de ceniza y el 15,6% en peso de humedad. Se muele el carbón hasta menos un cuarto de pulgada y se combina con diversos sorbentes tal como se proporciona en la tabla. Se prepara el carbón y se aplican los sorbentes como en el ejemplo 2. Se determina el porcentaje de azufre en la muestra según la norma ASTM D-4239, mientras que se determina el azufre total que se notifica en la ceniza mediante la norma ASTM D-5016. Se determina el porcentaje de azufre total en las emisiones mediante la diferencia.

Para este carbón de alto contenido en azufre, sólo se notifica el 3,4% del azufre total en la ceniza tras la combustión sin ningún sorbente (ejemplo comparativo 3). Cuando se usa cemento Portland solo como la composición de sorbente, sólo se notifica el 13% del azufre total en la ceniza (ejemplo comparativo 4). Cuando se añade el polvo compuesto 2 a un nivel del 6% en peso, el porcentaje de azufre total que se notifica en la ceniza aumenta hasta el 44,9% (ejemplo 4a). Cuando se añaden el 3% en peso de la composición en polvo 2 y el 3% en peso del sorbente líquido 1 del ejemplo 3a y 3b, respectivamente, como sorbente al carbón, el porcentaje de azufre total que se notifica en la ceniza aumenta hasta el 50,5%.

	% de azufre en la muestra	% de azufre en las emisiones	% de azufre total que se notifica en la ceniza
Ej. comparativo 3	4,17	96,51	3,4
Ej. comparativo 4	4,06	87,0	13,0
Ejemplo 4a	3,84	55,15	44,9
Ejemplo 4b	3,84	49,5	50,5

Ejemplo 5

5 Se usa carbón de la mina Crown III como en el ejemplo 4. Se quema carbón sin tratar y se determina que la cantidad de cloro liberado a la atmósfera es del 0,19% (ejemplo comparativo 5). Cuando se quema carbón tratado con el 3% en peso de la composición en polvo 1 y el 3% en peso de la composición líquida 1 (ejemplo 5), la cantidad de cloro liberado a la atmósfera es del 0,13%.

Ejemplo 6

10 Se usa de nuevo carbón de la mina Crown III. Cuando se quema carbón sin tratar, la ceniza que queda tras la combustión contiene el 0,001% en peso de mercurio (ejemplo comparativo 6). Cuando se trata el carbón con el 3% en peso de cada una de la composición en polvo 2 y la composición líquida 1, y se somete a combustión, la ceniza que queda tras la combustión contiene el 0,004% de mercurio.

15 Aunque se ha descrito la invención anteriormente con respecto a diversas realizaciones preferidas, ha de entenderse que la invención no se limita a las realizaciones dadas a conocer. Más bien, las variaciones y modificaciones que se le ocurrirían a un experto en la técnica tras la lectura de la descripción también se pretende que estén dentro del alcance de la invención, que está limitada y definida sólo por las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Método para reducir la cantidad de gases de azufre liberados a la atmósfera tras la combustión de un combustible carbonoso que contiene azufre, que comprende:
- 5 aplicar una composición de sorbente en polvo sobre el combustible carbonoso; y
 realizar la combustión del combustible carbonoso con el sorbente en polvo aplicado,
- en el que la composición de sorbente en polvo comprende
- 10 el 20-50% en peso de cemento Portland
 el 20-40% en peso de óxido de calcio
 el 15-25% en peso de un material dolomítico seleccionado del grupo que consiste en dolomita y dolomita calcinada, y
 el 5-15% en peso de una arcilla de aluminosilicato.
- 15 2. Método según la reivindicación 1, en el que la arcilla comprende montmorillonita de calcio, caolín, o una combinación de los mismos.
3. Método según la reivindicación 1, en el que la composición de sorbente comprende el 30% en peso de cemento Portland, el 40% en peso de óxido de calcio, el 20% en peso de dolomita, y el 10% en peso de arcilla.
- 20 4. Método según la reivindicación 1, en el que la composición de sorbente comprende además al menos una sal oxidante seleccionada del grupo que consiste en nitrato de calcio y nitrito de calcio.
- 25 5. Método según la reivindicación 4, que comprende aplicar la al menos una sal oxidante en una disolución acuosa.
6. Método según la reivindicación 1, en el que el combustible carbonoso comprende carbón.
- 30 7. Método según la reivindicación 6, en el que el carbón comprende <4% en peso de azufre.
8. Método según la reivindicación 6, en el que el carbón comprende <3% en peso de azufre.
9. Método según la reivindicación 6, en el que el carbón comprende <2% en peso de azufre.
- 35 10. Método según la reivindicación 6, en el que el carbón comprende >4% en peso de azufre.
11. Método según la reivindicación 1, que comprende aplicar hasta el 6% en peso de la composición de sorbente sobre el combustible.
- 40 12. Método según la reivindicación 11, que comprende además aplicar un sorbente líquido que comprende agua y sólidos, comprendiendo los sólidos al menos uno de nitrato de calcio y nitrito de calcio.
- 45 13. Método según la reivindicación 12, que comprende aplicar hasta el 3% en peso de la composición en polvo y hasta el 1,5% en peso de los sólidos en el sorbente líquido, basándose en el peso del combustible carbonoso.