

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 502 315**

51 Int. Cl.:

**B01D 53/46** (2006.01)

**B01D 53/86** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.04.2010 E 10160624 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.07.2014 EP 2243540**

54 Título: **Método para la protección de catalizadores SCR y método para controlar emisiones que contienen compuestos de fósforo**

30 Prioridad:

**22.04.2009 US 171619 P**

**21.01.2010 US 691527**

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

**03.10.2014**

73 Titular/es:

**BABCOCK & WILCOX POWER GENERATION  
GROUP, INC. (100.0%)  
Patent Department 20 South van Buren Avenue  
Barberton, OH 44203, US**

72 Inventor/es:

**GADGIL, MANDAR R.;  
GHORISHI, S. BEHROOZ y  
TONN, DONALD P.**

74 Agente/Representante:

**LINAGE GONZÁLEZ, Rafael**

**ES 2 502 315 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

Método para la protección de catalizadores SCR y método para controlar emisiones que contienen compuestos de fósforo

5

**Datos de Solicitud Relacionada**

Esta solicitud de patente reivindica la prioridad de la solicitud de patente provisional de Estados Unidos N° 61/171.619 presentada el 22 de abril de 2009 y titulada "System and Method for Protection of SCR Catalyst". El texto completo de esta solicitud se incorpora por la presente por referencia tal como queda completamente establecido en el presente documento en su totalidad.

10

**Campo**

La presente invención se refiere generalmente al campo de equipos de control de emisiones para calderas, calentadores, cocedores u otros dispositivos generadores de gases de salida o gases de combustión (por ejemplo, los localizados en centrales de energía, plantas de procesamiento, etc.) y, en particular, pero no exclusivamente, a un nuevo y útil método para reducir o prevenir el envenenamiento y/o contaminación de un catalizador SCR. En otra realización, el método de la presente invención está diseñado para proteger el catalizador SCR.

20

**Antecedentes**

NO<sub>x</sub> se refiere a las emisiones acumuladas de óxido nítrico (NO), dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>) y cantidades traza de otras especies de óxido de nitrógeno generadas durante la combustión. La combustión de cualquier combustible fósil genera cierto nivel de NO<sub>x</sub> debido a las altas temperaturas y la disponibilidad de oxígeno y nitrógeno tanto del aire como del combustible. Las emisiones de NO<sub>x</sub> pueden controlarse usando una tecnología de combustión de bajo NO<sub>x</sub> y técnicas de poscombustión. Una técnica de poscombustión de este tipo implica sistemas de reducción catalítica selectiva (SCR) en los que un catalizador facilita una reacción química NO<sub>x</sub> y un reactivo (normalmente amoníaco) para producir nitrógeno molecular y vapor de agua.

30

La tecnología SCR se usa a escala mundial para controlar las emisiones de NO<sub>x</sub> procedentes de fuentes de combustión. Esta tecnología se ha usado ampliamente en Japón para el control de NO<sub>x</sub> de calderas radiantes desde finales de los setenta, en Alemania desde finales de los ochenta y en Estados Unidos desde la década de 1990. Los SCR a escala industrial se han diseñado para funcionar principalmente en el intervalo de temperatura de 500 °F a 900 °F (de 260 °C a 482,22 °C), pero más a menudo en el intervalo de 550 °F a 750 °F (de 287,78 °C a 398,89 °C). Los SCR están diseñados típicamente para cumplir una eficiencia de reducción de NO<sub>x</sub> especificada en un escale de amoníaco máximo admisible. El escape de amoníaco es la concentración, expresada en partes por millón en volumen, de amoníaco sin reaccionar que sale del SCR.

35

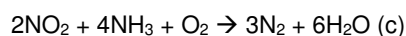
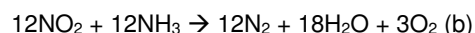
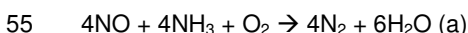
Para obtener detalles adicionales con respecto a tecnologías de eliminación de NO<sub>x</sub> usadas en las instalaciones industriales y de generación de energía, el lector puede dirigirse a Steam/its generation and use, 41<sup>a</sup> Edición, Kitto y Stultz, Eds., Copyright 2005, The Babcock & Wilcox Company, Barberton, Ohio, Estados Unidos, particularmente el capítulo 34 - Nitrogen Oxides Control, cuyo texto se incorpora por la presente por referencia tal como queda completamente establecido en el presente documento.

45

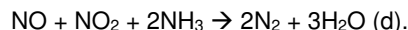
Las normas emitidas por la EPA prometen aumentar la porción de calderas radiantes equipadas con SCR. Los SCR están diseñados generalmente para una eficiencia máxima de aproximadamente el 90%. Este límite no se establece por ningún límite teórico sobre la capacidad de los SCR para conseguir mayores niveles de destrucción de NO<sub>x</sub>. Por el contrario, es un límite práctico establecido para evitar niveles excesivos de escape de amoníaco. Este problema se explica como se indica a continuación.

50

En un SCR, el amoníaco reacciona con NO<sub>x</sub> de acuerdo con una o más de las siguientes reacciones estequiométricas (a) a (d):



60



Las reacciones de catálisis anteriores se producen usando un catalizador adecuado. Se analizan catalizadores adecuados en, por ejemplo, las patentes de Estados Unidos N° 5.540.897; 5.567.394; y 5.585.081 de Chu y col., cada una de las cuales se incorpora por la presente por referencia tal como queda completamente establecido en el presente documento. Las formulaciones de catalizador están generalmente en una de tres categorías: metal base,

65

zeolita y metal precioso.

5 Los catalizadores de metal base usan óxido de titanio con pequeñas cantidades de vanadio, molibdeno, tungsteno o una combinación de varios agentes químicos activos diferentes. Los catalizadores de metal base son selectivos y funcionan en el intervalo de temperatura especificado. El mayor inconveniente del catalizador de metal base es su potencial para oxidar  $\text{SO}_2$  para dar  $\text{SO}_3$ ; el grado de oxidación varía en base a la formulación química del catalizador. La cantidad de  $\text{SO}_3$  que se forma puede reaccionar con el transporte de amoníaco para formar diversas sales de sulfato de amonio.

10 Los catalizadores de zeolita son materiales de aluminosilicato que funcionan de forma similar a los catalizadores de metal base. Una ventaja potencial de los catalizadores de zeolita es su mayor temperatura operativa de aproximadamente  $970^\circ\text{F}$  ( $521^\circ\text{C}$ ). Estos catalizadores también pueden oxidar  $\text{SO}_2$  para dar  $\text{SO}_3$  y deben corresponderse cuidadosamente con las condiciones del gas de combustión.

15 Los catalizadores de metal precioso se fabrican generalmente a partir de platino y rodio. Los catalizadores de metales preciosos también requieren la atención cuidadosa de los constituyentes de los gases de combustión y las temperaturas operativas. Al mismo tiempo que son eficaces para reducir el  $\text{NO}_x$ , estos catalizadores también pueden actuar como catalizadores de oxidación, convirtiendo el  $\text{CO}$  en  $\text{CO}_2$  en las condiciones de temperatura apropiadas. Sin embargo, la oxidación de  $\text{SO}_2$  en  $\text{SO}_3$  y el elevado coste material con frecuencia hacen menos atractivos los catalizadores de metales preciosos.

20 Como se conoce por los expertos en la técnica, diversos catalizadores SCR experimentan envenenamiento al contaminarse por los diversos compuestos incluyendo, pero sin limitación, ciertos compuestos de fósforo, tales como óxido de fósforo ( $\text{PO}$ ) o pentóxido de fósforo ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ).

25 Más particularmente, puesto que los catalizadores SCR se exponen al gas de combustión cargado de polvo existen numerosos mecanismos que incluyen cegamiento, enmascaramiento y envenenamiento que desactivan el catalizador y provocan un descenso del rendimiento del catalizador con el tiempo. El veneno de catalizador más común encontrado al quemar carbón doméstico del este (es decir, carbón extraído en el este de Estados Unidos) es el arsénico. El veneno de catalizador más común encontrado al quemar carbón doméstico del oeste (es decir, carbón extraído en el oeste de Estados Unidos) es fósforo y el sulfato cálcico es el mecanismo de enmascaramiento más común. Un método de reciclaje del catalizador usado es el proceso denominado lavado de regeneración o rejuvenecimiento. Las etapas iniciales del proceso de regeneración implican la eliminación de estos productos químicos tóxicos mediante el procesamiento de los catalizadores a través de diversos baños químicos en los que los venenos son solubles. Aunque este proceso de tratamiento hace un trabajo excelente para eliminar los venenos deseados produce aguas residuales con concentraciones muy altas de arsénico.

30 En otra situación, las plantas de lignito de la cuenca del río Powder, cualquier co-combustión de carbón/biomasa, o cualquier co-combustión de carbón/harinas animales o incluso centrales de energía de combustión de biomasa pura estarán afectadas por contaminación con fósforo de sus catalizadores SCR.

35 Adicionalmente, más allá de controlar las emisiones de  $\text{NO}_x$ , deben considerarse y/o cumplirse otros controles de emisión con el fin de cumplir con diversas normas estatales, de la EPA y/o la Ley de Aire Puro. Algunos controles de emisión diferentes que han de considerarse para calderas, calentadores, cocedores u otros dispositivos generadores de gases de salida o gases de combustión (por ejemplo, los localizados en centrales de energía, plantas de procesamiento, etc.) incluyen, pero sin limitación, mercurio,  $\text{SO}_x$  y ciertas partículas.

40 Dado lo anterior, existe la necesidad de un método que proporcione cualquier método y/o sistema económica y medioambientalmente adecuado para eliminar el fósforo gaseoso de un proceso de combustión antes de cualquier compuesto de fósforo que envenene un catalizador en un SCR.

### Sumario

45 Desde un punto de vista, la presente invención puede referirse generalmente al campo de equipos de control de emisiones para calderas, calentadores, cocedores u otros dispositivos generadores de gases de salida o gases de combustión (por ejemplo, los localizados en centrales de energía, plantas de procesamiento, etc.) y, en particular, a un método para reducir o impedir el envenenamiento y/o contaminación de un catalizador SCR. Desde otro punto de vista, la presente invención puede referirse generalmente a un método diseñado para proteger un catalizador SCR.

50 Por consiguiente, un aspecto de la presente invención puede proporcionar un método para aumentar la vida activa de un catalizador SCR, comprendiendo el método las etapas de:

55 (a) proporcionar al menos un compuesto que tiene hierro a una zona de combustión o flujo de gas de combustión de un horno o caldera, antes de la entrada del gas de combustión en un SCR; y (b) permitir que el al menos un compuesto que tiene hierro reaccione con cualquier compuesto gaseoso de fósforo, o compuesto que contiene fósforo, presente en la zona de combustión o el gas de combustión antes de la entrada del gas de combustión en el

SCR.

Visto desde otro aspecto, la presente invención puede proporcionar un método para aumentar la vida activa de un catalizador SCR, comprendiendo el método las etapas de: (i) proporcionar al menos un compuesto que tiene hierro a una zona de combustión de un horno o caldera; y (ii) permitir al menos al compuesto que tiene hierro reaccionar con cualquier compuesto gaseoso de fósforo, o compuesto que contiene fósforo, presente en la zona de combustión antes de la entrada del gas de combustión en un SCR, en el que el compuesto que tiene hierro se selecciona entre uno o más haluros de hierro (II), haluros de hierro (III), yodato de hierro (III), óxido de hierro (III), carbonato de hierro (II), o mezclas de dos o más de los mismos.

Visto desde otro aspecto más, la presente invención puede proporcionar un método para secuestrar uno o más compuestos de fósforo, o compuestos que contienen fósforo, en forma de uno o más compuestos que contienen hierro-fósforo menos reactivos, comprendiendo el método las etapas de: (A) proporcionar al menos un compuesto que tiene hierro a una zona de combustión o flujo de gas de combustión de un horno o caldera; y (B) permitir que el al menos un compuesto que tiene hierro reaccione con cualquier compuesto gaseoso de fósforo, o compuesto que contiene fósforo, presente en la zona de combustión o el gas de combustión para formar uno o más compuestos que contienen hierro-fósforo menos reactivos.

Visto desde otro aspecto más, la presente invención puede proporcionar un método para aumentar la vida activa de un catalizador SCR controlando simultáneamente el mercurio en un gas, comprendiendo el método las etapas de: proporcionar al menos un compuesto haluro que tiene hierro a una zona de combustión o flujo de gas de combustión de un horno o caldera, antes de la entrada del gas de combustión en un SCR; permitir a la porción de hierro del al menos un compuesto de haluro que tiene hierro reaccionar con cualquier compuesto gaseoso de fósforo, o compuesto que contiene fósforo, presente en la zona de combustión o el gas de combustión antes de la entrada del gas de combustión en el SCR; y permitir a la porción de haluro del al menos un compuesto de haluro que tiene hierro reaccionar con cualquier compuesto gaseoso de mercurio, o compuesto que contiene mercurio, presente en la zona de combustión o el gas de combustión.

Visto desde otro aspecto más, la presente invención puede proporcionar un método para secuestrar uno o más compuestos de fósforo, o compuestos que contienen fósforo, en forma de uno o más compuestos que contienen hierro-fósforo menos reactivos secuestrando simultáneamente el mercurio, comprendiendo el método las etapas de: proporcionar al menos un compuesto haluro que tiene hierro a una zona de combustión o flujo de gas de combustión de un horno o caldera; permitir a la porción de hierro del al menos un compuesto de haluro que tiene hierro reaccionar con cualquier compuesto gaseoso de fósforo, o compuesto que contiene fósforo, presente en la zona de combustión o el gas de combustión para formar uno o más compuestos que contienen hierro-fósforo menos reactivos; y permitir a la porción de haluro del al menos un compuesto de haluro que tiene hierro reaccionar con cualquier compuesto gaseoso de mercurio, o compuesto que contiene mercurio, presente en la zona de combustión o el gas de combustión.

Diversas características de la invención se señalan con particularidad en las reivindicaciones adjuntas a y que forman parte de esta divulgación. Para un mejor entendimiento de la invención, sus ventajas operativas y beneficios específicos logrados por sus usos, se hace referencia a los dibujos adjuntos y materia descriptiva en la que se ilustran realizaciones ejemplares.

#### **Breve Descripción de los Dibujos**

La única FIGURA es una representación esquemática de una instalación de quema de combustibles fósiles típica con un sistema SCR.

#### **Descripción**

Aunque los siguientes ejemplos se describen en cuanto a sistemas SCR que usan amoníaco como agente reductor de NO<sub>x</sub>, puesto que se prefiere con frecuencia el amoníaco por motivos económicos, la presente invención no se limita a sistemas basados en amoníaco. Los conceptos de los ejemplos descritos pueden usarse en cualquier sistema que use un compuesto amoniacal. Como se usa en la presente divulgación, un compuesto amoniacal es un término que pretende incluir compuestos, tales como urea, sulfato de amonio, ácido cianúrico y aminas orgánicas, así como amoníaco (NH<sub>3</sub>). Estos compuestos podrían usarse como agentes reductores además del amoníaco, pero como se ha mencionado anteriormente, se prefiere con frecuencia el amoníaco por motivos económicos. También pueden usarse algunos compuestos no amoniacales, tales como monóxido de carbono o metano, pero con pérdida de eficacia.

Aunque los siguientes ejemplos se describen en relación a una caldera, o una caldera de combustible fósil, la invención no se limita únicamente a los mismos. En su lugar, los conceptos desvelados pueden aplicarse a una fuente de combustión que genera NO<sub>x</sub> independientemente de si se utiliza una fuente de combustión de este tipo junto con una caldera, o un generador de vapor. Por ejemplo, los conceptos desvelados pueden usarse junto con un cocedor, un calentador, o cualquier otro tipo de proceso de combustión que genere, en su totalidad o en parte, un

gas de salida o un gas de combustión que contenga NO<sub>x</sub>. Por consiguiente, la descripción que se indica a continuación se interpretará simplemente a modo de ejemplo ilustrativo.

5 Como se ilustra en la figura, los conceptos desvelados pueden aplicarse a una instalación de caldera que emplea una desulfuración de humos húmeda (WFGD o depurador húmedo) para la eliminación de óxidos de azufre de los gases de combustión, como se muestra en el lado derecho superior de la figura. En esta configuración, el depurador húmedo está precedido típicamente (con respecto a una dirección del flujo de gas de combustión a través del sistema) por un dispositivo recolector de partículas (PCD), ventajosamente una bolsa de filtro de tela (FF), o un precipitador electrostático (ESP). Si se desea, también puede proporcionarse un precipitador electrostático húmedo (ESP húmedo o WESP) que puede proporcionarse como una fase de "pulido" final para un particulado fino o SO<sub>3</sub>.  
10 Como alternativa, los conceptos desvelados pueden aplicarse a un sistema que emplea un secador por pulverización (SDA) o un depurador seco para la eliminación de óxidos de azufre procedentes de los gases de combustión, como se muestra en el lado derecho inferior de la figura. En esta configuración, el SDA o el depurador seco se sigue típicamente (con respecto a una dirección del flujo de gas de combustión a través del sistema) por un dispositivo recolector de partículas (PCD), ventajosamente un filtro de tela (FF) o bolsa, un precipitador electrostático (ESP) o incluso un precipitador electrostático húmedo (ESP húmedo).  
15

Adicionalmente, los conceptos desvelados pueden aplicarse a cualquier catalizador SCR que se vea afectado adversamente por envenenamiento con un compuesto a base de fósforo tal como, pero sin limitación, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, PO o P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Como tal, la presente invención no se limita a un tipo cualquiera de catalizador SCR, sino que los conceptos desvelados son ampliamente aplicables a una amplia gama de sistemas catalizadores SCR. Los sistemas catalizadores adecuados para los que los conceptos desvelados pueden aplicarse incluyen, pero sin limitación, configuraciones de tipo panel, placa o corrugado.  
20

25 En una realización, se adopta un enfoque dirigido a reducir la tasa de desactivación del catalizador SCR en unidades de combustión de carbón de la cuenca del río Powder (PRB). Se ha de observar que aunque los presentes ejemplos se describen en relación a carbón de PRB, la presente invención no se limita a los mismos. En cambio, los conceptos desvelados son ampliamente aplicables a cualquier situación en la que un catalizador SCR se envenena por uno o más compuestos gaseosos de fósforo.  
30

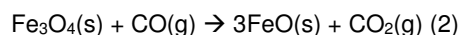
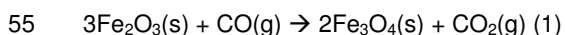
En una realización, se sospecha que el fósforo en el carbón de PRB provoca una rápida desactivación en la combustión por etapas y otras unidades. Se sospecha que esta desactivación será causada por el fósforo de fase gaseosa liberado a través de la reacción de reducción carbotérmica. En esta reacción en condiciones deficientes de oxígeno, los compuestos que tienen fósforo liberan fósforo en fase gaseosa mediante la siguiente reacción:  
35



Este fósforo en fase gaseosa se fija a los sitios activos en el catalizador provocando la desactivación de los sitios para la reducción de NO<sub>x</sub>. Como resultado de esta desactivación, el catalizador SCR no puede realizar el proceso de reducción de NO<sub>x</sub> al mismo nivel de rendimiento que un catalizador no usado.  
40

En una realización, pueden proporcionarse un sistema y un método para impedir la formación de especies de fósforo en fase gaseosa en el entorno de combustión reduciendo, mitigando y/o eliminando de este modo la tasa de desactivación del SCR. En una realización, puede conseguirse reducir, mitigar y/o eliminar en cierta medida la velocidad de la desactivación del SCR mediante la adición de al menos un compuesto que tiene hierro al carbón de PRB antes de la combustión.  
45

En una realización, los compuestos que tienen hierro incluyen cualquier compuesto de hierro (por ejemplo, un compuesto de óxido de hierro) que pueda experimentar reducción en los entornos de combustión comunes en calderas, hornos, centrales de energía, etc. En una realización particular, el compuesto que tiene hierro es óxido de hierro (III) (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), también conocido como óxido de hierro rojo o hematites. En la realización en la que se utiliza óxido de hierro (III), las reacciones de interés que se producen en la porción de combustión de una caldera u horno son como se muestran a continuación:  
50



Se ha de observar que el Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, también conocido como óxido de hierro negro o magnetita, de la primera reacción anterior también puede escribirse con mayor precisión como FeO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El FeO u óxido de hierro (II), también conocido como óxido ferroso, que se genera debido a la reducción de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> está entonces disponible para conectar, unir y/o secuestrar cualquier gas de PO presente en la zona de combustión, o el gas de combustión, de una caldera, u horno, antes de la llegada al SCR. Este gas de PO formará entonces compuestos de Fe-P en fase de partículas antes de la llegada al SCR. Las partículas pasarán a través del catalizador y evitarán el deterioro del catalizador.  
55

En otra realización, puede utilizarse carbonato de hierro (II), que se convierte en el óxido de hierro (II) deseado en la

zona de combustión a través de la reacción que se muestra a continuación:



5 En aún otra realización, pueden utilizarse uno o más haluros de hierro. Los haluros de hierro adecuados incluyen, pero sin limitación, bromuro de hierro (II), bromuro de hierro (III), cloruro de hierro (II), cloruro de hierro (III), yoduro de hierro (II), yodato de hierro (III) ( $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ ), o cualquier mezcla de dos o más de los mismos. En aún otra  
10 realización, pueden usarse uno cualquiera o más haluros de hierro junto con otro compuesto de hierro que no contiene haluro (por ejemplo, carbonato de hierro (II)). En aún otra realización, puede utilizarse una combinación de bromuro de hierro (II) y/o bromuro de hierro (III) con carbonato de hierro (II) para controlar la cantidad de fósforo en un gas de salida, o gas de combustión permitiendo simultáneamente el control de compuestos de mercurio, o compuestos que contienen mercurio, en un gas de salida, o un gas de combustión. Como se usa en el presente documento, los compuestos de mercurio, o compuestos que contienen mercurio, incluyen, pero sin limitación, cualquier compuesto que contiene mercurio oxidado, o mercurio elemental unido. En aún otra realización, puede  
15 proporcionarse un enfoque que permite simultáneamente el control de los compuestos de mercurio, o compuestos que contienen mercurio, que contienen principalmente, o únicamente, mercurio oxidado. Como se usa en el presente documento, puede utilizarse cualquier compuesto de hierro, haluro o de otro modo, en forma hidratada o no hidratada. Como tal, la referencia a cualquier compuesto de hierro en el presente documento por definición incluye cualquier forma hidratada que exista ya se mencione o no específicamente por la fórmula química.

20 Como se conoce en la técnica (véase, por ejemplo, la publicación de solicitud de patente de Estados Unidos N° 2008/0107579, cuyo texto se incorpora por la presente por referencia tal como queda completamente establecido en el presente documento), se utilizan compuestos que contienen haluro para oxidar el mercurio elemental presente en un gas de salida, o de combustión. Debido a esta reacción de oxidación, la porción de haluro de un compuesto que  
25 contiene haluro adecuado permite que el mercurio elemental se convierta en una forma más favorable para la posterior captura, o secuestro, a través de una o más tecnologías de control ambiental adecuadas (por ejemplo, un depurador húmedo o absorbedor de secado por pulverización (SDA), un sistema de desulfuración de humos (FGD), un sistema de carbón activado en polvo (PAC), o un sistema recolector de partículas, tal como un filtro de tela (FF) o un precipitador electrostático (ESP)). En un caso, como se conoce en la técnica, la adición de uno o más compuestos que contienen haluro adecuados también aumenta la cantidad de mercurio que está unida a partículas. Dado que numerosas patentes y solicitudes publicadas detallan la forma por la que los compuestos que contienen haluro adecuados permiten el aumento de recuperación de mercurio de un gas de salida, o de combustión, se omite un análisis detallado de la misma en aras de brevedad.

35 En cualquiera de las realizaciones anteriores, el compuesto que tiene hierro adecuado puede añadirse al carbón en el pulverizador. En aún otra realización, el compuesto que tiene hierro de la presente invención puede añadirse a la zona de combustión de una caldera y/o horno a través de una línea de alimentación adecuada diseñada para administrar un compuesto que tiene hierro en polvo a la zona de combustión de un horno y/o caldera. Para este fin, la FIGURA ilustra varias realizaciones de esquemas de diseño adecuados para lograr este resultado.

40 Haciendo referencia a la FIGURA, se ilustra una representación esquemática de una instalación de quema de combustibles fósiles típica, generalmente designada 10, con un sistema SCR, y que incluye un sistema para practicar diversos de los conceptos desvelados. Como se muestra, la caldera 12 se proporciona para extraer el calor de la combustión de un combustible fósil, tal como carbón, a través de la combustión con un oxidante, típicamente  
45 aire. El calor se transfiere a un fluido de trabajo, tal como agua, para generar vapor usado para generar potencia mediante la expansión a través de un aparato generador de turbina (no mostrado) o para procesos industriales y/o calentamiento.

50 El carbón bruto 14 se machaca hasta una finura deseada y se seca para facilitar la combustión. El carbón bruto 14 se almacena temporalmente en una tolva 16 de carbón y después se transfiere por medio de un alimentador gravimétrico o volumétrico 18 a uno o más pulverizadores 20 de carbón. En la realización mostrada en la figura, hay seis (6) pulverizadores de carbón, identificados como pulverizadores de carbón A-F. Como se conoce por los expertos en la técnica, cada pulverizador 20 de carbón muele el carbón a una finura deseada (por ejemplo, del 70% a través de una malla 200) y según se muele, el aire primario caliente de los ventiladores de aire primarios (no mostrados) se transporta a cada pulverizador 20 de carbón para precalentar y eliminar la humedad del carbón a niveles deseados según se muele. El aire primario también se usa para transportar el carbón pulverizado (PC) fuera de cada pulverizador 20 de carbón y lo suministra a lo largo de una pluralidad de líneas de alimentación de carbón pulverizado (una línea de quemador de este tipo se identifica en A en la figura; un único pulverizador 20 de carbón puede suministrar carbón a través de 4-8 líneas de alimentación de carbón pulverizado) a los quemadores 22 en las  
55 paredes frontal y posterior de la caldera 12. Típicamente, los quemadores 22 se sitúan en elevaciones separadas en una o ambas de las paredes frontal y posterior opuestas de la caldera 12, o en las esquinas de la caldera en instalaciones conocidas como unidades con quemadores de esquina o con quemadores tangenciales (no mostradas). La presente invención puede utilizarse junto con, pero sin limitarse únicamente a, unidades con quemadores de pared única, con quemadores de pared opuesta o con quemadores de esquina o tangenciales.  
60 Típicamente, un único pulverizador 20 de carbón sólo proporciona carbón a una única elevación de quemadores 22 en una pared. Por lo tanto, en la realización mostrada en la figura, los seis pulverizadores de carbón A-F suministran  
65

a las elevaciones de quemadores correspondientes A-F. Sin embargo, como se conoce por los expertos en la técnica, se conocen otras configuraciones de pulverizadores y quemadores (por ejemplo, pulverizadores individuales que suministran a quemadores en múltiples paredes y/o elevaciones o múltiples pulverizadores que suministran a quemadores en una única elevación) y la presente invención se aplica a cualquiera de dichas configuraciones.

El proceso de combustión comienza en la zona de quemadores 24 del horno 26 de la caldera 12, ligerando calor y creando el gas de combustión caliente 28 que se transporta hacia arriba hasta la parte superior 30 de la caldera 12, por las superficies de calentamiento indicadas esquemáticamente en forma de rectángulos 32. Después, el gas de combustión 28 se transporta por las superficies de calentamiento en el paso de convección colgante 34, hasta la parte superior 36 del paso de convección horizontal 38. Después, el gas de combustión 28 se transporta a través de un aparato de reducción catalítica selectiva (SCR) 40 donde el NO<sub>x</sub> en el gas de combustión se reduce, y después a través de dispositivos calentadores de aire primario y secundario indicados esquemáticamente en 42. Los calentadores de aire 42 extraen el calor adicional del gas de combustión 28, reduciendo la temperatura del gas de combustión, y precalientan el aire entrante usado para la combustión.

Como se ilustra en la FIGURA, y corriente debajo de los calentadores de aire 42, el gas de combustión 28 se somete a tratamiento adicional para la eliminación de partículas y óxidos de azufre. Se muestran dos configuraciones típicas del equipo corriente abajo empleado para realizar estas tareas en el lado derecho de la FIGURA. La configuración del equipo superior en la FIGURA comprende un dispositivo recolector de partículas (PCD) indicado esquemáticamente en 44, para la eliminación de partículas del gas de combustión 28, y que puede comprender en la práctica un filtro de tela o un precipitador electrostático. Corriente abajo del PCD 44, se proporciona un dispositivo de desulfuración de humos húmeda (WFGD), también conocido como un depurador húmedo, para la eliminación de óxidos de azufre del gas de combustión 28. El gas de combustión limpiado y depurado puede (opcionalmente) transportarse a través de un ESP húmedo 47 para eliminar las partículas finas o el SO<sub>3</sub>, y después se transporta a la cuba 48 para su descarga a la atmósfera.

La configuración del equipo inferior en la figura comprende un aparato secador por pulverización (SDA) indicado esquemáticamente en 50, también conocido como un depurador seco, para la eliminación de óxidos de azufre del gas de combustión 28. Corriente abajo del SDA 50, se proporciona un dispositivo recolector de partículas (PCD) 44, como se ha descrito anteriormente, para la eliminación de partículas del gas de combustión 28. Después, el gas de combustión limpio y depurado se transporta a la cuba 48 para su descarga a la atmósfera.

Con el fin de reducir adicionalmente las emisiones de NO<sub>x</sub>, algunas calderas 12 emplean una combustión por etapas en la que únicamente parte de la cantidad estequiométrica del aire se proporciona en la zona de quemadores principal 24, con el equilibrio del aire para la combustión, junto con cualquier exceso de aire requerido debido al hecho de que ningún proceso de combustión es eficaz al 100%, se proporciona por encima de la zona de quemadores 24 a través de los puertos de aire sobre fuego (OFA) 52. Si se emplea una combustión por etapas en una caldera 12, debido al aire reducido suministrado a la zona de quemadores 24, se crea una atmósfera reductora en la parte inferior del horno 26, incluyendo la zona de la tolva 54.

De acuerdo con una realización, un compuesto que tiene hierro adecuado se añade al uno o más pulverizadores 20 de carbón antes de suministrar el carbón pulverizado al uno o más quemadores 22. El sistema y aparato para lograr este resultado deseado también se muestra en la figura, designado generalmente 100. El sistema 100 comprende un medio de almacenamiento 120 para almacenar temporalmente el compuesto de reducción de fósforo, generalmente designado 110; los medios de administración 130, 135 para transportar el compuesto 110 a una ubicación deseada, incluyendo válvulas, asientos, etc. según se requiera; y un medio de control 150, ventajosamente medios de control basados en microprocesadores, a los que se accede a través de un operador mediante una estación de interfaz de operador humano (I/O) 160, que incluye una pantalla y medios de recolección y almacenamiento de datos según sea necesario. En la figura, el carbón bruto 14 al que se ha añadido el compuesto reductor de fósforo 110 se denomina como 140. El compuesto reductor de fósforo 110 puede proporcionarse junto con el carbón bruto 14 a través del alimentador 18, que permite un control estrecho y la medición de la administración tanto del carbón bruto 14 como del compuesto reductor de fósforo 110 en el pulverizador 20 de carbón. Como alternativa, el compuesto reductor de fósforo 110 puede proporcionarse directamente en el pulverizador 20 de carbón y/o directamente en una o más líneas de quemadores individuales A-F, proporcionando el carbón pulverizado a los quemadores individuales 22, con dispositivos de sellado adecuados contra la presión positiva en el pulverizador 20 de carbón o las líneas de quemadores A-F. Los medios de administración pueden estar basados en suspensión o ser neumáticos, según se requiera por las particularidades del compuesto reductor de fósforo 110 y la cantidad y ubicación de introducción en el gas de combustión 28. Una disposición interconectada de líneas de control o señal 170, 180, 190 y 195 interconecta estos diversos dispositivos para proporcionar señales de control, las señales de nivel del compuesto reductor de fósforo 110 y las señales de nivel de fósforo en el gas de combustión 28 (a partir de un detector 200) para permitir que la introducción del compuesto reductor de fósforo 110 en el gas de combustión 28 se controle por un operador humano, o se controle automáticamente. Sin embargo, si no está disponible un detector en tiempo real adecuado 200 para medir los niveles de fósforo gaseoso en el gas de combustión 28, las muestras de gas de combustión pueden tomarse en cambio en la ubicación 200 para un análisis de laboratorio posterior a través de métodos de ensayo adecuados, que puede ser plasma acoplado por inducción-espectrometría de masas (ICP-MS). En base a los resultados de laboratorio, un operador humano podría entonces

usar la interfaz de operador 160 para introducir de forma manual un valor prefijado deseado en el medio de control 150 para la cantidad de compuesto reductor de fósforo 110 introducida en el gas de combustión 28. Siempre que los análisis del laboratorio posteriores no indiquen ninguna variación significativa en los niveles de fósforo gaseoso en el gas de combustión 28, puede no haber necesidad de controlar estrechamente en tiempo real la introducción del compuesto reductor de fósforo 110. En cambio, la cantidad de compuesto reductor de fósforo 110 introducida en el gas de combustión 28 puede ser simplemente en función de la carga de la caldera o los valores de la velocidad de alimentación del carbón.

En otra realización, el sistema puede utilizar óxido de hierro (II). En esta realización, se elimina la necesidad de que se produzca una reacción de reducción y, por lo tanto, los puntos de adición para el óxido de hierro (II) de esta realización son más amplios que en algunas otras realizaciones. En este caso, el óxido de hierro (II) puede añadirse en cualquier punto adecuado poscombustión y pre-SCR con el fin de conectar, unir y/o secuestrar cualquier gas de PO presente en el gas de combustión de una caldera, u horno, antes de la llegada al SCR. En particular, el compuesto de reducción de fósforo puede suministrarse en una o más ubicaciones G a Q mostradas en la figura. Más particularmente, el compuesto de reducción de fósforo también puede proporcionarse en el gas de combustión 28 en una o más de las siguientes ubicaciones:

G: en o bajo la zona de quemadores 24, en una o más de las paredes frontal, posterior o laterales, a través de medios separados de los quemadores 22;

H: en el horno 26 en una ubicación por encima de la zona de quemadores 24, en una o más de las paredes frontal, posterior o laterales;

I, J: en el horno 26 en las proximidades de o a través de los puertos OFA 52 en una o ambas de las paredes frontal o posterior;

K: en la caldera 12 en el paso de convección colgante 34;

L: en la caldera 12 en la parte superior 36 del paso de convección horizontal 38;

M, N, O, P: en la caldera 12 en el paso de convección horizontal 38; y/o

Q: en la caldera 12 en la zona de tolva bajo el paso de convección horizontal 38.

A la luz de lo anterior, el hierro reducido, u óxido de hierro (II), puede eliminar el fósforo en fase gaseosa en forma de aleaciones de hierro-fósforo al entrar en contacto con el aire sobre fuego de los compuestos de óxido de hierro-fósforo. Esto reduce significativamente la cantidad de acumulación de fósforo en fase gaseosa en un catalizador SCR. Adicionalmente, a través de la adición de hierro, una parte significativa de cualquier fósforo presente estará ligada a hierro. Los compuestos de fósforo ligados a hierro son menos lixiviables, reduciendo al mínimo de este modo la transferencia de fósforo a un catalizador SCR. Además, el fósforo asociado a y/o unido a un compuesto de hierro (por ejemplo, un óxido de hierro) es más estable que el fósforo que está asociado a y/o ligado a un compuesto de calcio (por ejemplo, óxido de calcio). A partir de esto, en una realización, se proporciona un enfoque dirigido a la situación en la que una mayor parte del fósforo presente en la combustión y/o la corriente de combustión se secuestra en un compuesto que contiene hierro-fósforo-oxígeno adecuado, reduciendo así sustancialmente la cantidad de compuestos que contienen calcio/fósforo/oxígeno que pueden reaccionar con SO<sub>x</sub>. A su vez, esto reduce sustancialmente la cantidad de fósforo gaseoso que se produce en la combustión y/o el flujo de gas de combustión restringiendo la cantidad de compuestos que contienen calcio/fósforo/oxígeno que están presentes en la combustión y/o el flujo de gas de combustión para reaccionar con diversos compuestos de SO<sub>x</sub>, dando como resultado la producción no deseada de compuestos de fósforo gaseoso, o compuestos de fósforo/oxígeno, que pueden conducir al envenenamiento no deseado de un catalizador SCR.

En otra realización, los compuestos que tienen hierro de la presente invención pueden añadirse en cualquier forma adecuada, incluyendo la forma detallada en la figura. Los compuestos que tienen hierro adecuados incluyen, pero sin limitación, formas acuosas y solubles de compuestos que tienen hierro, tales como haluros de hierro (por ejemplo, cloruros de hierro, bromuros de hierro, yoduro de hierro o yodato de hierro), hierro metálico, uno o más óxidos de hierro, carbonato de hierro, o mezclas de dos o más de los mismos. Si se usa una rampa de descarga existente, entonces puede bombearse un reactivo acuoso a través de bombas de desplazamiento positivo desde un depósito de almacenamiento hasta el uno o más alimentadores de carbón donde el reactivo se pulveriza sobre el carbón según el carbón pasa sobre una cinta alimentadora corriente arriba de los pulverizadores.

En una realización, los conceptos descritos pueden aplicarse tanto a SCR existentes (readaptaciones) como a SCR nuevos. Adicionalmente, dichos sistemas pueden aplicarse a plantas que utilizan biomasa como fuente de combustible. En una realización, la implementación puede realizarse de forma rentable utilizando hardware de bajo coste diseñado para suministrar el compuesto de hierro necesario a un proceso de combustión. Además, los conceptos descritos no afectan al diseño actual de calderas y SCR.

En una realización, la cantidad de compuesto de hierro, o compuestos, utilizado varía dependiendo del contenido de fósforo en el carbón que se va a quemar. Como se conoce por los expertos en la técnica, el contenido en fósforo del carbón puede determinarse mediante diversos métodos conocidos. Por lo tanto, en este caso, los conceptos descritos no se limitan a una gama de compuestos de hierro que se utilizan. En cambio, se utiliza una relación estequiométrica. En una realización, la relación estequiométrica de hierro con respecto a fósforo está en el intervalo de aproximadamente 1:3 a aproximadamente 3:1, o de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 2:1, o de



aproximadamente 1:1.5 a aproximadamente 1.5:1, o de aproximadamente 1:1.25 a aproximadamente 1.25:1, o incluso aproximadamente 1:1. Aquí, así como en cualquier parte en la memoria descriptiva y las reivindicaciones, pueden combinarse valores de intervalos individuales para formar intervalos adicionales y/o no desvelados.

5 En otra realización, la cantidad de compuesto de hierro, o compuestos, está dentro de un intervalo determinado cuando el carbón utilizado es carbón de la cuenca del río Powder/Lignita. En esta realización, la cantidad del compuesto de hierro, o compuestos, con respecto al carbón de la cuenca del río Powder/Lignita se expresa como la cantidad de compuesto de hierro, o compuestos, (en lo sucesivo en el presente documento denominado sólo como "hierro" únicamente en este caso) en libras (kilogramos) por cada 1.000 libras (453,60 kilogramos) de carbón. En una realización, la cantidad de compuesto de hierro, o compuestos, utilizada está en el intervalo de aproximadamente 0,7 libras (0,32 kilogramos) de "hierro" por cada 1.000 libras (453,60 kilogramos) de carbón a aproximadamente 6 libras (2,72 kilogramos) de "hierro" por cada 1.000 libras (453,60 kilogramos) de carbón. En otra realización, la cantidad de compuesto de hierro, o compuestos, utilizada está en el intervalo de aproximadamente 1 libra (0,45 kilogramos) de "hierro" por cada 1.000 libras (453,60 kilogramos) de carbón a aproximadamente 5,5 libras (2,49 kilogramos) de "hierro" por cada 1.000 libras (453,60 kilogramos) de carbón, o de aproximadamente 1,5 libras (0,68 kilogramos) de "hierro" por cada 1.000 libras (453,60 kilogramos) de carbón a aproximadamente 5 libras (2,27 kilogramos) de "hierro" por cada 1.000 libras (453,60 kilogramos) de carbón, o de aproximadamente 2 libras (0,91 kilogramos) de "hierro" por cada 1.000 libras (453,60 kilogramos) de carbón a aproximadamente 4,5 libras (2,04 kilogramos) de "hierro" por cada 1.000 libras (453,60 kilogramos) de carbón, o de aproximadamente 2,5 libras (1,13 kilogramos) de "hierro" por cada 1.000 libras (453,60 kilogramos) de carbón a aproximadamente 4 libras (1,81 kilogramos) de "hierro" por cada 1.000 libras (453,60 kilogramos) de carbón, o de aproximadamente 3 libras (1,36 kilogramos) de "hierro" por cada 1.000 libras (453,60 kilogramos) de carbón a aproximadamente 3,5 libras (1,59 kilogramos) de "hierro" por cada 1.000 libras (453,60 kilogramos) de carbón. Aquí, así como en cualquier parte en la memoria descriptiva y las reivindicaciones, pueden combinarse valores de intervalos individuales para formar intervalos adicionales y/o no desvelados.

En otra realización, en la que se va utilizar tanto bromuro de hierro (II) como carbonato de hierro (II) para controlar diversos compuestos en un gas de salida, o un gas de combustión, de una central de energía de carbón de 100 MWe, la velocidad de inyección para el carbonato de hierro (II) es como se ha analizado anteriormente, mientras que el bromuro de hierro (II) se suministra en forma de una solución y en una cantidad en el intervalo de aproximadamente 0,25 galones (0,95 litros) por hora a aproximadamente 10 galones (37,85 litros) por hora, o de aproximadamente 0,5 galones (1,89 litros) por hora a aproximadamente 5 galones (18,93 litros) por hora, o incluso de aproximadamente 1 galón (3,79 litros) por hora a aproximadamente 4 galones (15,14 litros) por hora. En otra realización, en la que sólo se utiliza un haluro de hierro (por ejemplo, bromuro de hierro (II) y/o bromuro de hierro (III)), la cantidad de haluro de hierro suministrada al gas de salida, o gas de combustión, es suficiente para producir una concentración de bromo de entre aproximadamente 10 ppm a aproximadamente 200 ppm, o de aproximadamente 25 ppm a aproximadamente 175 ppm, o de aproximadamente 50 ppm a aproximadamente 150 ppm. Se ha de observar que dependiendo de la tecnología de control de emisiones del dispositivo que genera el gas de salida, o gas de combustión, puede ser deseable usar una concentración de bromo inferior con el fin de prevenir cualquier tipo de efecto perjudicial a dicha tecnología de emisiones corriente abajo. En una realización de un caso de este tipo, la concentración de bromo está entre aproximadamente 10 ppm a aproximadamente 125 ppm, o de aproximadamente 25 ppm a aproximadamente 100 ppm, o de aproximadamente 50 ppm a aproximadamente 75 ppm. Aquí, así como en cualquier parte en la memoria descriptiva y las reivindicaciones, los valores de intervalos individuales (incluso de realizaciones diferentes) pueden combinarse para formar intervalos adicionales y/o no desvelados.

A la luz de lo anterior, un experto en la técnica reconocerá que la cantidad de compuestos de hierro necesarios para suministrar la cantidad deseada de hierro y halógeno a un gas de salida, o gas de combustión, variará dependiendo del tamaño del dispositivo que genera dicho gas de salida, o gas de combustión. Por lo tanto, los conceptos desvelados no se limitan a ninguna velocidad específica o intervalo de suministro.

En otra realización, para una central de energía de carbón de 100 MWe, la cantidad de solución de bromuro de hierro (II) (solución al 25 por ciento en peso) suministrada al gas de salida, o gas de combustión, está en el intervalo de aproximadamente 0,25 galones (0,95 litros) por hora a aproximadamente 6 galones (22,71 litros) por hora, o de 0,5 galones (1,89 litros) por hora a aproximadamente 5 galones (18,93 litros) por hora, o incluso de 1 galón (3,79 litros) por hora a aproximadamente 4 galones (15,14 litros) por hora. Aquí, así como en cualquier parte en la memoria descriptiva y las reivindicaciones, pueden combinarse valores de intervalos individuales para formar intervalos adicionales y/o no desvelados. Sin embargo, como se ha apreciado anteriormente, la divulgación no se limita únicamente a estas velocidades de suministro. En cambio, puede usarse cualquier velocidad de suministro con el fin de conseguir la concentración deseada de bromo y/o hierro. Como será evidente para un experto en la técnica, otros factores adicionales pueden afectar a la cantidad de compuestos que tienen hierro suministrados en relación con las diversas realizaciones. Dichos factores adicionales incluyen, pero sin limitación, la cantidad y/o el tipo de fósforo presente en el carbón, u otro combustible; el tamaño y/o potencia de la caldera, calentador, cocedor, u otro dispositivo generador de gas de salida o gas de combustión; y la relación estequiométrica deseada a conseguir; el tipo y/o forma de la combustión, el tipo y/o disposición de cualquier equipo o estructura aplicable.

En otra realización, el uno o más compuestos de hierro utilizados pueden ser de cualquier tamaño de partícula y/o geometría de partícula. Las geometrías de partícula adecuadas incluyen, pero sin limitación, esférica, de tipo plaqueta, irregular, elíptica, oblonga, o una combinación de dos o más geometrías de partícula diferentes. En una realización, el uno o más compuestos de hierro de la presente invención, si son solubles en agua, pueden suministrarse en forma de solución. En tal caso, se utiliza una concentración en solución de al menos aproximadamente el 15 por ciento en peso del uno o más compuestos de hierro solubles en agua. En otra realización, se utiliza una concentración en solución de al menos aproximadamente el 20 por ciento en peso, al menos aproximadamente el 25 por ciento en peso, al menos aproximadamente el 30 por ciento en peso, al menos aproximadamente el 35 por ciento en peso, al menos aproximadamente el 40 por ciento en peso, al menos aproximadamente el 45 por ciento en peso, o incluso al menos aproximadamente el 50 por ciento en peso de más del uno o más compuestos de hierro solubles en agua junto con la presente invención. Aquí, así como en cualquier parte en la memoria descriptiva y las reivindicaciones, pueden combinarse valores de intervalos individuales para formar intervalos adicionales y/o no desvelados. Como se apreciará por los expertos en la técnica, la concentración en solución de cualquier uno o más compuestos de hierro solubles en agua no deberá exceder, en una realización, la cantidad de solubilidad para el uno o más compuestos de hierro.

En aún otra realización, el uno o más compuestos de hierro de la presente invención pueden suministrarse en forma de polvo, en forma de solución, o en forma de suspensión acuosa, o una combinación de los mismos. En el caso de una suspensión acuosa, el uno o más compuestos de hierro utilizados junto con la presente invención deben tener un tamaño de partícula adecuado. Adicionalmente, incluso sin mediar el deseo de poner el uno o más compuestos de hierro de la presente invención en una solución acuosa, el uno o más compuestos de hierro deben tener un tamaño de partícula adecuado que facilite un mayor grado de reactividad al ponerse en contacto con un gas de salida o de combustión. En una realización, ambas de estas condiciones pueden cumplirse, ya sea de forma individual o en combinación, por uno o más compuestos de hierro donde al menos aproximadamente el 95% de las partículas tienen un tamaño de partícula de menos de aproximadamente el 400  $\mu\text{m}$  (micrómetros), donde al menos aproximadamente el 95% de las partículas tienen un tamaño de partícula de menos de aproximadamente el 350  $\mu\text{m}$  (micrómetros), donde al menos aproximadamente el 95% de las partículas tienen un tamaño de partícula de menos de aproximadamente el 300  $\mu\text{m}$  (micrómetros), donde al menos aproximadamente el 95% de las partículas tienen un tamaño de partícula de menos de aproximadamente el 250  $\mu\text{m}$  (micrómetros), donde al menos aproximadamente el 95% de las partículas tienen un tamaño de partícula de menos de aproximadamente el 200  $\mu\text{m}$  (micrómetros), o incluso donde al menos aproximadamente el 95% de las partículas tienen un tamaño de partícula de menos de aproximadamente el 175  $\mu\text{m}$  (micrómetros). Aquí, así como en cualquier parte en la memoria descriptiva y las reivindicaciones, pueden combinarse valores de intervalos individuales para formar intervalos adicionales y/o no desvelados.

Aunque sin limitarse a tal efecto, un compuesto de hierro adecuado para su uso junto con al menos algunos de los enfoques descritos es carbonato de hierro (II), disponible en Prince Agri Products (una filial de Phibro Animal Health Corporation localizada en Ridgefield Park, Nueva Jersey). Este carbonato de hierro (II) es un compuesto en polvo donde al menos aproximadamente el 95% de sus partículas tienen un tamaño de menos de 200  $\mu\text{m}$  (micrómetros). Adicionalmente, la concentración de carbonato de hierro (II) en este producto es aproximadamente el 80% en peso siendo sustancialmente todo el 20 por ciento en peso restante no reactivo a la luz del uso aquí.

En el caso de que se utilice una suspensión acuosa, tal suspensión acuosa puede comprender adicionalmente una cantidad adecuada de uno o más agentes anti-sedimentantes, de suspensión, espesantes o emulsionantes. Los agentes anti-sedimentantes, de suspensión, espesantes o emulsionantes adecuados incluyen, pero sin limitación, poliacrilatos sódicos, carbómeros, acrilatos, agentes espesantes inorgánicos. Otros agentes anti-sedimentantes, de suspensión, espesantes o emulsionantes adecuados se conocen por los expertos en la técnica y, como tal, se omite un análisis en el presente documento en aras de brevedad. En otra realización, puede conseguirse una suspensión o emulsión adecuada a través de agitación, y no requiere necesariamente el uso del uno o más agentes anti-sedimentantes, de suspensión, espesantes o emulsionantes. En otra realización, puede utilizarse una combinación de uno o más agentes anti-sedimentantes, de suspensión, espesantes o emulsionantes en combinación con agitación.

En aún otra realización, el uno o más compuestos de hierro pueden tener una pureza de al menos aproximadamente el 50 por ciento en peso, al menos aproximadamente el 55 por ciento en peso, al menos aproximadamente el 60 por ciento en peso, al menos aproximadamente el 65 por ciento en peso, al menos aproximadamente el 70 por ciento en peso, al menos aproximadamente el 75 por ciento en peso, al menos aproximadamente el 80 por ciento en peso, al menos aproximadamente el 85 por ciento en peso, al menos aproximadamente el 90 por ciento en peso, al menos aproximadamente el 95 por ciento en peso, o incluso al menos aproximadamente el 99 por ciento en peso o superior. Aquí, así como en cualquier parte en la memoria descriptiva y las reivindicaciones, pueden combinarse valores de intervalos individuales para formar intervalos adicionales y/o no desvelados.

Como para la porción del uno o más compuestos de hierro que no son "un compuesto de hierro", dichas impurezas deben ser no reactivos en los entornos en los que están presentes en los sistemas descritos. Como alternativa, si son reactivas, dichas impurezas deberían capturarse, eliminarse y/o secuestrarse fácilmente, o no deberían añadirse

significativamente a ninguna combinación adicional de cualquier catalizador corriente abajo. En aún otra realización, la cantidad de impurezas del compuesto que contiene fósforo en cualquiera del uno o más compuestos de hierro que se utilizan junto con la presente invención debe ser menos de aproximadamente el 5 por ciento en peso, menos de aproximadamente el 2,5 por ciento en peso, menos de aproximadamente el 1 por ciento en peso, menos de aproximadamente el 0,5 por ciento en peso, menos de aproximadamente el 0,25 por ciento en peso, menos de aproximadamente el 0,1 por ciento en peso, o incluso menos de aproximadamente el 0,01 por ciento en peso. Aquí, así como en cualquier parte en la memoria descriptiva y las reivindicaciones, pueden combinarse valores de intervalos individuales para formar intervalos adicionales y/o no desvelados. En aún otra realización más, la cantidad de impurezas del compuesto que contiene fósforo en cualquiera del uno o más compuestos de hierro que se utilizan debe ser cero. Es decir, en esta realización el uno o más compuestos de hierro que se utilizan deben estar libres de cualquier compuesto que contenga fósforo.

Aunque sin desear quedar uniendo a teoría alguna, se cree que los conceptos desvelados aprovechan diversas reacciones preferentes entre compuestos de fósforo, o compuestos que contienen fósforo, para secuestrar diversos compuestos de fósforo, o compuestos que contienen fósforo que son perjudiciales para un aumento de la vida activa, o de servicio, de un catalizador SCR. Por lo tanto, las reacciones analizadas en el presente documento se interpretarán como no limitantes en lo referente a que otras reacciones adicionales que pueden producirse en la combustión y/o el flujo de gas de combustión.

Para ilustrar adicionalmente los conceptos desvelados, se exponen ciertos aspectos de la divulgación en las siguientes cláusulas numeradas:

1. Un método para aumentar la vida activa de un catalizador SCR, comprendiendo el método las etapas de:

(a) proporcionar al menos un compuesto que tiene hierro a una zona de combustión o flujo de gas de combustión de un horno, o caldera, antes de la entrada del gas de combustión en un SCR; y  
(b) permitir al menos al compuesto que tiene hierro reaccionar con cualquier compuesto gaseoso de fósforo, o compuesto que contiene fósforo, presente en la zona de combustión o el gas de combustión antes de la entrada del gas de combustión en el SCR.

2. El método de la cláusula 1, en el que el compuesto que tiene hierro se selecciona entre uno o más haluros de hierro, hierro metálico, uno o más óxidos de hierro, carbonato de hierro, o mezclas de dos o más de los mismos.

3. El método de la cláusula 1 ó 2, en el que el compuesto que tiene hierro se selecciona entre óxido de hierro (III), carbonato de hierro (II), óxido de hierro (II), o mezclas de dos o más de los mismos.

4. El método de la cláusula 1 ó 2, en el que el compuesto que tiene hierro se selecciona entre óxido de hierro (III), carbonato de hierro (II), o una mezcla de los mismos.

5. El método de cualquier cláusula anterior, en el que el al menos un compuesto que tiene hierro se proporciona a la zona de combustión a través de la adición a carbón pulverizado.

6. El método de cualquiera de las cláusulas 1 a 4, en el que el al menos un compuesto que tiene hierro se proporciona a la zona de combustión a través de una línea de alimentación dedicada.

7. Un método para aumentar la vida activa de un catalizador SCR, comprendiendo el método las etapas de:

(i) proporcionar al menos un compuesto que tiene hierro a una zona de combustión de un horno o caldera; y

(ii) permitir que el al menos un compuesto que tiene hierro reaccione con cualquier compuesto gaseoso de fósforo, o compuesto que contiene fósforo, presente en la zona de combustión antes de la entrada del gas de combustión en un SCR, en el que el compuesto que tiene hierro se selecciona entre uno o más haluros de hierro (II), haluros de hierro (III), yodato de hierro (III), óxido de hierro (III), carbonato de hierro (II), o mezclas de dos o más de los mismos.

8. El método de la cláusula 7, en el que el al menos un compuesto que tiene hierro se proporciona a la zona de combustión a través de la adición a carbón pulverizado.

9. El método de la cláusula 7, en el que el al menos un compuesto que tiene hierro se proporciona a la zona de combustión a través de una línea de alimentación dedicada ya sea en forma acuosa o en forma de polvo.

10. Un método para secuestrar uno o más compuestos de fósforo, o compuestos que contienen fósforo, en forma de uno o más compuestos que contienen hierro-fósforo menos reactivos, comprendiendo el método las etapas de:

(A) proporcionar al menos un compuesto que tiene hierro a una zona de combustión o flujo de gas de combustión de un horno o caldera; y

(B) permitir que el al menos un compuesto que tiene hierro reaccione con cualquier compuesto gaseoso de fósforo, o compuesto que contiene fósforo, presente en la zona de combustión o el gas de combustión para formar uno o más compuestos que contienen hierro-fósforo menos reactivos.

11. El método de la cláusula 10, en el que el compuesto que tiene hierro se selecciona entre uno o más haluros de hierro, yodato de hierro, hierro metálico, uno o más óxidos de hierro, carbonato de hierro, o mezclas de dos o más de los mismos.

12. El método de la cláusula 10, en el que el compuesto que tiene hierro se selecciona entre óxido de hierro (III), carbonato de hierro (II), óxido de hierro (II), o mezclas de dos o más de los mismos.

13. El método de la cláusula 10, en el que el compuesto que tiene hierro se selecciona entre óxido de hierro (III), carbonato de hierro (II), bromuro de hierro (II), bromuro de hierro (III), o una mezcla de dos o más de los mismos.

14. El método de cualquiera de las cláusulas 10 a 13, en el que el al menos un compuesto que tiene hierro se proporciona a la zona de combustión a través de la adición a carbón pulverizado.

15. El método de cualquiera de las cláusulas 10 a 14, en el que el al menos un compuesto que tiene hierro se proporciona a la zona de combustión a través de la adición a carbón bruto que después se pulveriza.

5 16. El método de cualquiera de las cláusulas 10 a 15, en el que el al menos un compuesto que tiene hierro se proporciona a la zona de combustión a través de una línea de alimentación dedicada.

17. El método de cualquiera de las cláusulas 10 a 16, en el que el uno o más compuestos que contienen hierro-fósforo menos reactivos contiene adicionalmente oxígeno.

10 18. Un método para aumentar la vida activa de un catalizador SCR controlando simultáneamente el mercurio en un gas, comprendiendo el método las etapas de:

proporcionar al menos un compuesto haluro que tiene hierro a una zona de combustión o flujo de gas de combustión de un horno o caldera, antes de la entrada del gas de combustión en un SCR;

15 permitir a la porción de hierro del al menos un compuesto de haluro que tiene hierro reaccionar con cualquier compuesto gaseoso de fósforo, o compuesto que contiene fósforo, presente en la zona de combustión o el gas de combustión antes de la entrada del gas de combustión en el SCR; y

permitir a la porción de haluro del al menos un compuesto de haluro que tiene hierro reaccionar con cualquier compuesto gaseoso de mercurio, o compuesto que contiene mercurio, presente en la zona de combustión o el gas de combustión.

20 19. El método de la cláusula 18, en el que el compuesto de haluro que tiene hierro se selecciona entre bromuro de hierro (II), bromuro de hierro (III), cloruro de hierro (II), cloruro de hierro (III), yoduro de hierro (II), yodato de hierro (III), o mezclas de dos o más de los mismos.

20. El método de la cláusula 18, en el que el compuesto de haluro que tiene hierro es bromuro de hierro (II).

25 21. El método de cualquiera de las cláusulas 18 a 20, que comprende adicionalmente suministrar uno o más compuestos que tienen hierro sin contenido de halógeno en combinación con el al menos un haluro que tiene hierro, donde el uno o más compuestos que tienen hierro sin contenido de halógeno se seleccionan entre óxido de hierro (III), carbonato de hierro (II), óxido de hierro (II), o mezclas de dos o más de los mismos.

22. El método de cualquiera de las cláusulas 18 a 21, que comprende adicionalmente suministrar carbonato de hierro (II) en combinación con el al menos un haluro que tiene hierro.

30 23. El método de cualquiera de las cláusulas 18 a 21, que comprende adicionalmente suministrar carbonato de hierro (II) en combinación con uno o más de bromuro de hierro (II) o bromuro de hierro (III).

24. Un método para secuestrar uno o más compuestos de fósforo, o compuestos que contienen fósforo, en forma de uno o más compuestos que contienen hierro-fósforo menos reactivos secuestrando simultáneamente el mercurio, comprendiendo el método las etapas de:

35 proporcionar al menos un compuesto haluro que tiene hierro a una zona de combustión o flujo de gas de combustión de un horno o caldera;

40 permitir a la porción de hierro del al menos un compuesto de haluro que tiene hierro reaccionar con cualquier compuesto gaseoso de fósforo, o compuesto que contiene fósforo, presente en la zona de combustión o el gas de combustión para formar uno o más compuestos que contienen hierro-fósforo menos reactivos; y

permitir a la porción de haluro del al menos un compuesto de haluro que tiene hierro reaccionar con cualquier compuesto gaseoso de mercurio, o compuesto que contiene mercurio, presente en la zona de combustión o el gas de combustión.

45 25. El método de la cláusula 24, en el que el compuesto de haluro que tiene hierro se selecciona entre bromuro de hierro (II), bromuro de hierro (III), cloruro de hierro (II), cloruro de hierro (III), yoduro de hierro (II), yodato de hierro (III), o mezclas de dos o más de los mismos.

26. El método de la cláusula 24, en el que el compuesto de haluro que tiene hierro es uno o más de bromuro de hierro (II) o bromuro de hierro (III).

50 27. El método de cualquiera de las cláusulas 24 a 26, que comprende adicionalmente suministrar uno o más compuestos que tienen hierro sin contenido de halógeno en combinación con el al menos un haluro que tiene hierro, donde el uno o más compuestos que tienen hierro sin contenido de halógeno se seleccionan entre óxido de hierro (III), carbonato de hierro (II), óxido de hierro (II), o mezclas de dos o más de los mismos.

28. El método de cualquiera de las cláusulas 24 a 27, que comprende adicionalmente suministrar carbonato de hierro (II) en combinación con el al menos un haluro que tiene hierro.

55 29. El método de cualquiera de las cláusulas 24 a 27, que comprende adicionalmente suministrar carbonato de hierro (II) en combinación con uno o más de bromuro de hierro (II) o bromuro de hierro (III).

60 Aunque se han mostrado y se han descrito en detalle realizaciones específicas de la presente invención para ilustrar la aplicación y los principios de la invención, se entenderá que no se pretende que la presente invención se limite a los mismos y que la invención puede realizarse de otro modo sin apartarse de dichos principios. En algunas realizaciones de la invención, ciertas características de la invención a veces pueden usarse ventajosamente sin un uso correspondiente de otras características. Por consiguiente, todos estos cambios y realizaciones están apropiadamente dentro del alcance de las siguientes reivindicaciones.

## REIVINDICACIONES

1. Un método para aumentar la vida activa de un catalizador SCR, comprendiendo el método las etapas de:
- 5 (a) proporcionar al menos un compuesto que tiene hierro a una zona de combustión o flujo de gas de combustión de un horno o caldera; y  
 (b) permitir al menos al compuesto que tiene hierro reaccionar con cualquier compuesto gaseoso de fósforo, o compuesto que contiene fósforo, presente en la zona de combustión o el gas de combustión antes de la entrada del gas de combustión en un SCR.
- 10 2. El método de la reivindicación 1, en el que el suministro se produce antes de la entrada del gas de combustión en el SCR.
- 15 3. El método de la reivindicación 1 ó 2, en el que el compuesto que tiene hierro se selecciona entre uno o más haluros de hierro, hierro metálico, uno o más óxidos de hierro, carbonato de hierro, o mezclas de dos o más de los mismos.
- 20 4. El método de la reivindicación 1, 2 ó 3, en el que el compuesto que tiene hierro se selecciona entre óxido de hierro (III), carbonato de hierro (II), óxido de hierro (II), o mezclas de dos o más de los mismos.
- 25 5. El método de la reivindicación 1, 2 ó 3, en el que el compuesto que tiene hierro se selecciona entre óxido de hierro (III), carbonato de hierro (II), o una mezcla de los mismos.
6. El método de cualquier reivindicación anterior, en el que el al menos un compuesto que tiene hierro se proporciona a la zona de combustión a través de la adición a carbón pulverizado, o a través de una línea de alimentación dedicada, opcionalmente en forma acuosa o en polvo.
- 30 7. El método de cualquier reivindicación anterior, para aumentar la vida activa de un catalizador SCR controlando simultáneamente el mercurio en un gas, en el que el al menos un compuesto que tiene hierro comprende al menos un compuesto de haluro que tiene hierro, comprendiendo el método la etapa adicional de:
- 35 permitir a la porción de haluro del al menos un compuesto de haluro que tiene hierro reaccionar con cualquier compuesto gaseoso de mercurio, o compuesto que contiene mercurio, presente en la zona de combustión o el gas de combustión.
- 40 8. El método de la reivindicación 7, en el que el compuesto de haluro que tiene hierro se selecciona entre bromuro de hierro (II), bromuro de hierro (III), cloruro de hierro (II), cloruro de hierro (III), yoduro de hierro (II), yodato de hierro (III), o mezclas de dos o más de los mismos.
9. El método de la reivindicación 7, en el que el compuesto de haluro que tiene hierro es bromuro de hierro (II).
10. El método de cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, que comprende adicionalmente suministrar uno o más compuestos que tienen hierro sin contenido de halógeno en combinación con el al menos un haluro que tiene hierro, donde el uno o más compuestos que tienen hierro sin contenido de halógeno se seleccionan entre óxido de hierro (III), carbonato de hierro (II), óxido de hierro (II), o mezclas de dos o más de los mismos.
- 45 11. El método de cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, que comprende adicionalmente suministrar carbonato de hierro (II) en combinación con el al menos un haluro que tiene hierro, en el que el haluro que tiene hierro es opcionalmente uno o más de bromuro de hierro (II) o bromuro de hierro (III).
- 50 12. Un método para secuestrar uno o más compuestos de fósforo, o compuestos que contienen fósforo, en forma de uno o más compuestos que contienen hierro-fósforo menos reactivos, comprendiendo el método las etapas de:
- 55 (A) proporcionar al menos un compuesto que tiene hierro a una zona de combustión o flujo de gas de combustión de un horno o caldera; y  
 (B) permitir al menos al compuesto que tiene hierro reaccionar con cualquier compuesto gaseoso de fósforo, o compuesto que contiene fósforo, presente en la zona de combustión o el gas de combustión para formar uno o más compuestos que contienen hierro-fósforo menos reactivos.
- 60 13. El método de la reivindicación 12, en el que el compuesto que tiene hierro se selecciona entre uno o más haluros de hierro, yodato de hierro, hierro metálico, uno o más óxidos de hierro, carbonato de hierro, o mezclas de dos o más de los mismos.
- 65 14. El método de la reivindicación 12, en el que el compuesto que tiene hierro se selecciona entre óxido de hierro (III), carbonato de hierro (II), óxido de hierro (II), o mezclas de dos o más de los mismos.

15. El método de la reivindicación 12, en el que el compuesto que tiene hierro se selecciona entre óxido de hierro (III), carbonato de hierro (II), bromuro de hierro (II), bromuro de hierro (III), o una mezcla de dos o más de los mismos.
- 5 16. El método de cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15, en el que el al menos un compuesto que tiene hierro se proporciona a la zona de combustión a través de la adición a carbón pulverizado, o a través de la adición a carbón bruto que después se pulveriza, o a través de una línea de alimentación dedicada.
- 10 17. El método de cualquiera de las reivindicaciones 12 a 16, en el que el uno o más compuestos que contienen hierro-fósforo menos reactivos contienen adicionalmente oxígeno.
- 15 18. El método de cualquiera de las reivindicaciones 12 a 17 para secuestrar uno o más compuestos de fósforo, o compuestos que contienen fósforo, en forma de uno o más compuestos que contienen hierro-fósforo menos reactivos, secuestrando simultáneamente el mercurio, en el que el al menos un compuesto que tiene hierro comprende al menos un compuesto de haluro que tiene hierro, comprendiendo el método la etapa adicional de:
- 20 permitir a la porción de haluro del al menos un compuesto de haluro que tiene hierro reaccionar con cualquier compuesto gaseoso de mercurio, o compuesto que contiene mercurio, presente en la zona de combustión o el gas de combustión.
- 25 19. El método de la reivindicación 18, en el que el compuesto de haluro que tiene hierro se selecciona entre bromuro de hierro (II), bromuro de hierro (III), cloruro de hierro (II), cloruro de hierro (III), yoduro de hierro (II), yodato de hierro (III), o mezclas de dos o más de los mismos.
- 30 20. El método de la reivindicación 18, en el que el compuesto de haluro que tiene hierro es uno o más de bromuro de hierro (II) o bromuro de hierro (III).
- 35 21. El método de cualquiera de las reivindicaciones 18 a 20, que comprende adicionalmente suministrar uno o más compuestos que tienen hierro sin contenido de halógeno en combinación con al menos un haluro que tiene hierro, donde el uno o más compuestos que tienen hierro sin contenido de halógeno se seleccionan entre óxido de hierro (III), carbonato de hierro (II), óxido de hierro (II), o mezclas de dos o más de los mismos.
22. El método de cualquiera de las reivindicaciones 18 a 21, que comprende adicionalmente suministrar carbonato de hierro (II) en combinación con al menos un haluro que tiene hierro, en el que el haluro que tiene hierro es opcionalmente uno o más de bromuro de hierro (II) o bromuro de hierro (III).

