

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 617 730**

51 Int. Cl.:

C10L 10/04 (2006.01)

B01D 53/68 (2006.01)

F22G 3/00 (2006.01)

F23J 7/00 (2006.01)

F23J 15/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.06.2006 PCT/FI2006/050252**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.12.2006 WO06134227**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.06.2006 E 06755414 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.12.2016 EP 1891187**

54 Título: **Método para evitar la deposición de cloro sobre el supercalentador de una caldera**

30 Prioridad:

16.06.2005 FI 20055317

23.01.2006 FI 20065045

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

19.06.2017

73 Titular/es:

KEMIRA OYJ (50.0%)

PORKKALANKATU 3

00180 HELSINKI, FI y

VALMET TECHNOLOGIES OY (50.0%)

72 Inventor/es:

AHO, MARTTI

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 617 730 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 evitar la deposición de cloro sobre el supercalentador de una caldera

- 5 La presente invención se refiere a un método para evitar la deposición de cloro sobre el supercalentador de una caldera en la que se quema un combustible con un contenido de cloro, tal como una biomasa o un combustible residual, y en cuyo caso se alimenta al horno un compuesto con un contenido de sulfato, que forma un reactivo particular para fijar compuestos alcalinos, preferiblemente en el área del supercalentador.
- 10 Se sabe que se han hecho intentos para evitar la deposición de cloro, mezclando diferentes combustibles. También se han realizado experimentos con la adición de reactivos al flujo de combustible. Durante esta investigación se ha encontrado que, entre otras cosas, tanto los compuestos de azufre como de silicato de aluminio tienen el efecto de evitar la deposición de cloro. Los más conocidos son los siguientes cuatro reactivos de azufre: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4HSO_4 , FeSO_4 y H_2SO_4 .
- 15 Tanto los compuestos de azufre como de silicato de aluminio pueden reaccionar con cloruro alcalino, en cuyo caso el cloro forma ácido clorhídrico (el cloro que no se transfiere a la deposición), mientras que el álcali permanece unido ya sea al sulfato (azufre) o silicato de aluminio ($\text{AlO}_3^* \text{nSiO}_2^* \text{y H}_2\text{O}$, la cantidad de dióxido de silicio y agua cristalina puede variar). Esto significa que debe haber suficiente sílice presente en la forma de óxido para que el aluminio actúe. En este caso, la forma de óxido se refiere a todos los compuestos de silicio que contienen oxígeno.
- 20 Las publicaciones de patentes FI 93674 y DD294548 describen algunas calderas de masa circulante y de lecho fluido. Ambas publicaciones describen la adición al horno de sustancias con un contenido de caolín (= silicato de aluminio, caolinita $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH}_4)$). La intención es evitar el ensuciamiento y deposición sobre las superficies calientes.
- 25 La publicación de la solicitud de patente estadounidense No. 2004/0068988 A1 / WO 02/059526 A1 describe un método en el que se reduce la corrosión producida en los intercambiadores de calor por el cloro añadiendo una solución aditiva que contiene azufre al canal en el que están ubicados los intercambiadores de calor.
- 30 La publicación FI 823943 describe un método para mejorar la combustión de los combustibles destinados a producir energía. Por medio del método, se reduce la corrosión y el ensuciamiento de las superficies del horno. En el método, se alimenta un catalizador a la zona de combustión que contiene al menos los elementos Al, Mg, Mn y Zn. También se conoce el uso de compuestos de aluminio en la zona de alta temperatura de un incinerador con el fin de evitar deposiciones (resumen de la patente japonesa, sumario de la publicación JP 62261802).
- 35 La publicación de la patente estadounidense No. 6.649.135 describe el uso de silicatos de aluminio en la así llamada cámara 16 de eliminación de cloro, en una reacción de fijación de un álcali y liberación de HCl.
- 40 La solicitud internacional de patente WO 02/059526 A1 / publicación estadounidense No. 2004/0068988 A1 describe en detalle un método para capturar un álcali a partir de cloruros alcalinos en procesos de combustión. En el método, se suministra al horno un compuesto, que es uno de los siguientes: sulfato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, bisulfato de amonio $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$, sulfato ferroso FeSO_4 o ácido sulfúrico H_2SO_4 . La intención es crear trióxido de azufre (SO_3), que se forma indirectamente a través del dióxido de azufre (SO_2) de los compuestos. De acuerdo con la publicación, el compuesto se alimenta preferiblemente en el intervalo de temperatura del gas de combustión de 600 a 1000°C.
- 45 La publicación DE 19249022 también presenta dióxido de azufre (SO_2) como un reactivo para fijar cloruros alcalinos. La publicación también se refiere al trióxido de azufre (SO_3), pero la conexión precisa entre ellos no se explica. El sulfato de magnesio (MgSO_4) se presenta como un compuesto económico que es una fuente de dióxido de azufre (SO_2).
- 50 La invención pretende crear un nuevo método, más ventajoso que los métodos anteriores, para evitar la deposición de cloro en los supercalentadores.
- 55 Los rasgos característicos de la presente invención se indican en las reivindicaciones adjuntas. Se ha observado sorprendentemente que los compuestos presentados, sulfato férrico (III), $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ y sulfato de aluminio (III), $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, son más eficientes para el propósito de fijar compuestos alcalinos que cualquier compuesto sugerido previamente. Los aditivos en cuestión tienen una fuerte tendencia a desintegrarse en el horno, de tal manera que su azufre se convierte casi totalmente en trióxido de azufre (SO_3). Deben ser añadidos cerca de las superficies supercalentadoras o similares en una forma líquida de una manera eficiente en gotas, con el fin de producir un efecto potente.
- 60 La invención es particularmente adecuada para la aplicación en calderas de lecho fluido, o en otras calderas de vapor con un intervalo similar de temperaturas de gas de combustión (600-1.000°C). Aunque la invención es de la mayor importancia en la protección contra la corrosión de los supercalentadores, la invención también ayuda a reducir el ensuciamiento de las superficies térmicas.
- 65

La excelente acción de los compuestos parece ser debida, entre otras cosas, a la gran proporción de azufre efectivo en los compuestos. Por ejemplo, el sulfato férrico (III) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ se desintegra térmicamente para formar óxido férrico (III) y trióxido de azufre, que fijan los compuestos alcalinos de manera muy agresiva. Esto tiene un efecto técnico significativo. Como es sabido, la bibliografía en este campo se refiere a la reacción de óxido férrico (III) $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ como catalizador, lo que también significa que este óxido impedirá eficientemente la reducción de SO_3 que ya se ha formado.

Los compuestos se usan con o sin el agua de cristalización, solos, como mezclas o como parte de moléculas más grandes (tales como sulfato de amonio y aluminio $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$). La dosificación económica de reactivos a base de compuestos de azufre y azufre/aluminio será suficiente para evitar la deposición de cloro, si son rociados como una solución en el área del supercalentador de las calderas de lecho fluido.

De los compuestos de azufre, el trióxido de azufre SO_3 destruye eficazmente los cloruros alcalinos que se han evaporado del combustible, y que de otro modo se condensarían sobre las superficies de los supercalentadores, con la consiguiente corrosión por el cloro.

En principio, la invención tiene el potencial de aplicación a nivel mundial. Es necesario, cuando se produce energía a partir de la demanda de biomasa y residuos cloróticos.

A continuación, se examina la invención en forma detallada con referencia a los dibujos adjuntos que muestran algunas realizaciones de la invención.

La Figura 1 muestra una comparación de los reactivos a una dosis fija.

La Figura 2 muestra el efecto de un reactivo conocido a diferentes dosis.

La Figura 3 muestra el efecto de un reactivo de acuerdo con la invención, a diferentes dosis.

En estas realizaciones, la dosificación económica de reactivos a base de compuestos de azufre y de aluminio será suficiente para evitar la deposición de cloro, si se rocían en el área del supercalentador de una caldera de vapor. En ese caso, los reactivos no se diseminarán en las partes inferiores del horno, de modo que pueden utilizarse para conseguir una excelente relación efecto/precio en la destrucción de compuestos alcalinos. La solubilidad en un líquido es un requisito si se van a añadir los reactivos en una solución. Además, el reactivo debe ser económico, y en el caso de un reactivo de azufre debe haber una gran proporción de azufre en las moléculas. Las condiciones antes mencionadas se cumplen con sulfato de aluminio $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ y sulfato férrico (III) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. A partir de estos, se obtiene trióxido de azufre SO_3 , que reacciona inmediatamente con los compuestos alcalinos.

Si los compuestos alcalinos se marcan generalmente con el término MCl, su fijación se basará en la siguiente ecuación química: $2 \text{MCl} + \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HCl} + \text{M}_2\text{SO}_4$

En las Figuras 1 - 3 adjuntas, se muestra la deposición de cloro en una sonda de depósito usando reactivos y dosis seleccionadas. Estas columnas muestran el contenido de cloro de la deposición en diferentes puntos. El contenido de cloro de la deposición se analizó después de cada prueba de combustión. El experimento se realizó en una caldera de investigación de 20 kW, en la cual se quemó una mezcla de corteza y combustible peletizado de reciclaje. Las deposiciones se recogieron durante un periodo de tres horas y se midieron en el viento de las sondas y las superficies de Lee y a un ángulo de 50° con respecto a la dirección de entrada del gas de combustión.

La Figura 1 muestra los flujos de masa del cloro que viaja con las cenizas volantes más finas ($<4,1 \mu\text{m}$) utilizando un reactivo de referencia previamente conocido (sulfato de amonio, publicación WO mencionada anteriormente) y dos reactivos de acuerdo con la invención; Corr 1 (sulfato de aluminio (III)) y Corr 2 (sulfato férrico (III)) al quemar los combustibles peligrosos descritos. Dosis utilizada: relación entre el flujo molar de azufre del reactivo y el flujo molar de cloro del combustible = 3.

La Figura 2 muestra la deposición de cloro en los diferentes puntos de muestreo usando dosis variables de un reactivo previamente conocido. S/Cl = relación del flujo molar de azufre del reactivo y el flujo molar de cloro del combustible.

La Figura 3 muestra una comparación como en la Figura 2, excepto porque el reactivo es sulfato de aluminio de acuerdo con la invención. La primera serie del 'estado inicial' de la Figura 3 muestra valores de referencia, cuando no se utiliza un aditivo. Hubo una fuerte deposición de cloro, excepto en las superficies de viento. En los otros ensayos, la dosificación del sulfato de aluminio estaba relacionada con la relación molar de azufre/cloro, es decir, S/Cl, que significa la relación molar del azufre contenido en el reactivo y el cloro contenido en el combustible. El experimento se realizó usando relaciones molares de 0,9; 1,5; 3; y 4,5. En resumen, el experimento muestra que ya con una dosis molar de 1,5-2,0, los depósitos de cloro se redujeron tanto que ya no eran perjudiciales. A escala de caldera, en la que las condiciones no son ideales, el intervalo de 2-3 parece ser suficiente.

La dosificación más conveniente de sulfato está entonces en el intervalo de 2-5 moles de azufre por cada mol de cloro.

5 La adición precisa de reactivos evita la corrosión de las superficies de transferencia de calor en calderas de vapor que utilizan biomasa y combustibles residuales. Generalmente, los compuestos solubles de SO_4^{2-} son adecuados para este propósito.

10 El compuesto usado se rocía en la dirección del flujo de los gases de combustión en la parte de adelante del área del supercalentador, como una solución acuosa y en un tamaño de gota de 1-100 μm , preferiblemente 10-20 μm . Este tamaño de gota puede obtenerse fácilmente con boquillas comerciales. En la presente memoria pueden utilizarse por ejemplo técnicas de rociado, a partir de las técnicas de SCR/SNCR.

15 Los sulfatos en cuestión se disuelven bien en agua (al menos 30% en peso y como máximo 80% en peso del peso de la solución). Esto depende del reactivo, más precisamente CRC, Manual de Química y Física. Es preferible utilizar la solución más fuerte posible, con el fin de evitar rociar un exceso de agua en la caldera.

20 Se observará a partir de la Figura 1 que muchos otros factores diferentes a la dosis del aditivo medido por la relación S/Cl afectan la capacidad del reactivo para capturar cloro a partir de los cloruros alcalinos. La presencia de cloruros alcalinos se revela al analizar las cenizas volantes finas (menores de 4,1 μm) en las que se comprimen en relación con el muestreo. Además del azufre, un catión (un catión de un reactivo comercial, Fe^{3+} o Al^{3+}) desempeña un papel activo en la promoción de la sulfatación, o en el aumento de potencia, por ejemplo, en forma de una reacción de silicato de aluminio.

25 Al comparar las Figuras 2 y 3, se observará cuánto más efectivamente evita el sulfato de aluminio (III) (Fig. 3) la deposición de cloro, comparado con un reactivo de referencia conocido, si la dosificación es constante. La captura de álcalis a partir de cloruros alcalinos por sulfatación es efectiva, mientras que, además, el aluminio puede tener la capacidad de formar silicatos alcalinos de aluminio en estas condiciones, ya que el sulfato de aluminio (III) demuestra claramente ser por sí mismo ser más efectivo que el sulfato férrico (III). Las Figuras 1, 2 y 3 también están de acuerdo entre sí: puede observarse a partir de la Figura 1 que con el sulfato de aluminio (III), el contenido de cloruro alcalino es mucho menor que con los reactivos de referencia, si la relación S/Cl es constante, mientras
30 que la correspondiente con sulfato de aluminio (III), la deposición de cloruro es claramente más débil que con los reactivos de referencia.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método para prevenir la deposición de cloro en el supercalentador de una caldera en la que se quema un combustible con contenido de cloro, y en la que se alimenta un compuesto con contenido de sulfato en el área del supercalentador, cuyo compuesto forma un reactivo particular para fijar compuestos alcalinos, caracterizado porque dicho compuesto es sulfato férrico (III), sulfato de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ y/o aluminio (III), $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, y dicho compuesto se rocía en la parte delantera del supercalentador como una solución acuosa y con un tamaño de gota de 1- 100 μm .
- 10 2. Método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el tamaño de gota es de 10-20 μm .
3. Método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque los compuestos están con o sin el agua de cristalización, solos, como mezclas.
- 15 4. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la dosificación del sulfato es tal que el azufre contenido en el reactivo está en el intervalo de 2-5 moles por cada mol de cloro contenido en el combustible, en un caso en el que el combustible no contiene azufre.

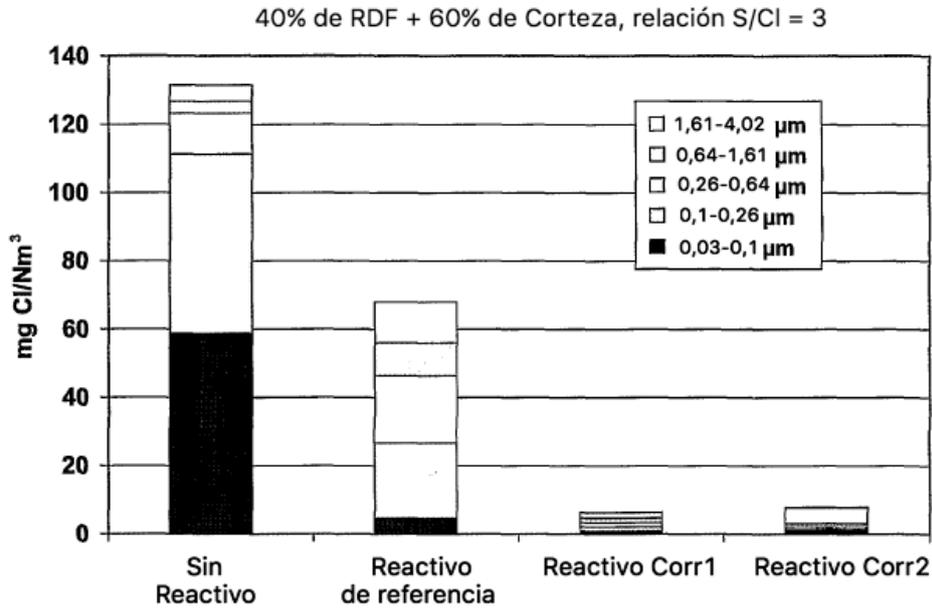


Fig. 1

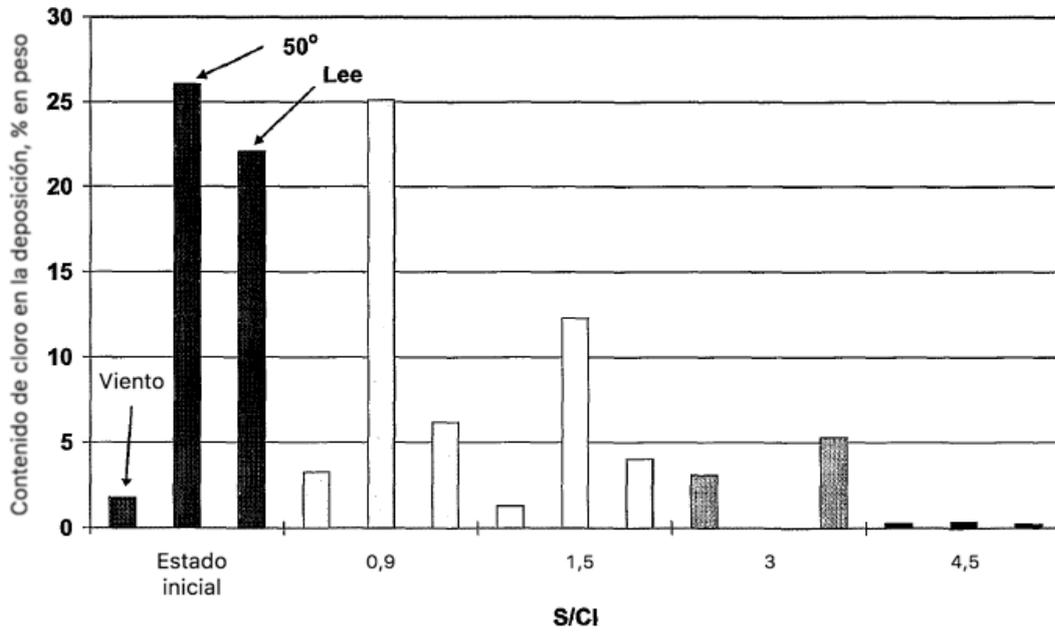


Fig. 2

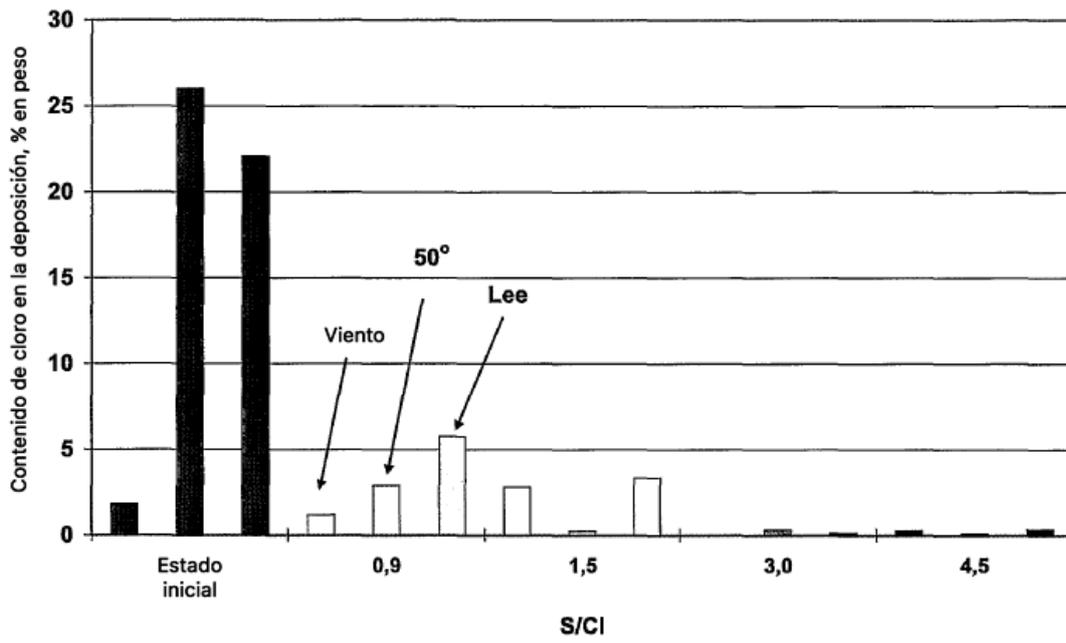


Fig. 3