

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 656 329**

51 Int. Cl.:

B01D 53/96 (2006.01)

B01J 38/64 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.02.2014 PCT/US2014/015544**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.09.2014 WO14143465**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.02.2014 E 14705951 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.12.2017 EP 2969139**

54 Título: **Métodos para retirar material férreo de un convertidor catalítico empleando una solución acuosa alcalina y un antioxidante**

30 Prioridad:

13.03.2013 US 201313801896

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

26.02.2018

73 Titular/es:

**STEAG ENERGY SERVICES GMBH (100.0%)
Rüttenscheider Strasse 1-3
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**MARRINO, BIRGIT y
HOFFMANN, THIES**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 656 329 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

Métodos para retirar material férreo de un convertidor catalítico empleando una solución acuosa alcalina y un antioxidante

Campo técnico

- 5 La invención ahora divulgada se refiere generalmente a métodos para retirar hierro de un convertidor catalítico, particularmente un convertidor catalítico de DeNOx.

Antecedentes

10 Los procedimientos térmicos a alta temperatura, por ejemplo, la generación de vapor de agua para la producción de electricidad en centrales eléctricas que utilizan combustibles fósiles y biomasa o la incineración de residuos domésticos, a menudo crean subproductos medioambientalmente nocivos. Estos, entre otros, son cenizas volantes, óxido de nitrógeno (NO_x - se refiere a NO y NO₂) y dióxidos de azufre (SO₂ y SO₃). Estos compuestos se tienen que retirar de los gases de escape del procedimiento térmico a alta temperatura antes de descargarse al medio ambiente.

15 La desulfurización del gas de escape, por ejemplo la retirada de SO₂, se puede llevar a cabo al aplicar métodos conocidos en los que el SO₂ producido en el proceso de combustión se oxida hasta SO₃. Esto se hace antes de la exposición de los gases de escape al catalizador de reducción. A continuación, el SO₃ se puede absorber en una solución alcalina y retirar del procedimiento, habitualmente en forma de yeso (sulfato cálcico).

20 El estándar para retirar NO_x de los gases de escape es el procedimiento de reducción catalítica selectiva (SCR, por sus siglas en inglés), en el que un agente reductor, típicamente amoníaco, se inyecta, se mezcla en el gas de escape y se envía a través de una cámara de reacción catalítica en la que un convertidor catalítico facilita la reducción de NO_x con el agente reductor para formar nitrógeno gaseoso y agua. El convertidor catalítico está formado típicamente por un sustrato y un catalizador de reducción de óxido de nitrógeno. Generalmente, el sustrato puede ser de cualquier material apropiado para soportar un catalizador, tal como metales o materiales cerámicos. En las configuraciones de tipo placa, a modo de ejemplo, el sustrato puede comprender la malla metálica (es decir, un sustrato metálico) sobre la que están soportados dióxido de titanio (por ejemplo) junto con otros compuestos y constituyen un cuerpo cerámico o material portador con una estructura porosa definida. Como tales, las configuraciones de tipo placa incluyen un sustrato tanto metálico como cerámico. Sin embargo, las configuraciones de tipo panel o corrugado no utilizan sustratos metálicos. En cambio, las configuraciones de tipo panel o corrugado utilizan dióxido de titanio (por ejemplo) junto con otros compuestos para formar estructuras monolíticas conocidas como sustratos cerámicos. Sin embargo, en ambos casos, el catalizador de reducción de nitrógeno (p. ej., pentóxido de vanadio, óxido de wolframio y óxido de molibdeno) está embebido en o depositado sobre el dióxido de titanio. Por otra parte, el catalizador está embebido en o distribuido homogéneamente a través del sustrato solamente durante el procedimiento de producción inicial.

35 Compuestos metálicos catalíticamente pertinentes se añaden a la masa antes de extruir el catalizador. Durante el procedimiento de calcinación posterior, las sustancias catalíticamente pertinentes se convierten en los óxidos metálicos catalíticos (p. ej., pentóxido de vanadio, óxido de wolframio y óxido de molibdeno). Sin embargo, en algunos casos, un fabricante puede elegir no añadir las sustancias catalíticamente pertinentes a la masa sino en cambio impregnar/remojar el sustrato en sustancias catalíticamente pertinentes seguido por calcinaciones. En algunos casos, el fabricante también puede añadir una etapa de impregnación para depositar selectivamente el catalizador de reducción de nitrógeno sobre el sustrato. Sin embargo, en otros casos, el fabricante puede omitir la adición del catalizador de reducción de nitrógeno a la masa pero impregnar el catalizador de reducción de nitrógeno sobre el sustrato.

45 A lo largo de la operación del catalizador, se contamina debido a la acumulación de diversas sustancias procedentes del gas de escape sobre el catalizador. La mayoría de ellas son responsables de la disminución de la actividad del catalizador, tales como sodio, potasio, fósforo y arsénico. Sin embargo, se sabe que otras, como el hierro, son el principal contribuyente al incremento de la velocidad de conversión de SO₂/SO₃ durante el ciclo de utilización del catalizador. Este tipo de contaminación se debe a la unión química de los compuestos sobre el catalizador. La contaminación por hierro puede venir de una variedad de fuentes, incluyendo el combustible quemado en la central eléctrica. Por ejemplo, dependiendo del origen y la edad de la hulla, el contenido de hierro natural puede variar de aproximadamente 5% a aproximadamente 8% en peso, con relación a la cantidad total de los componentes minerales en la hulla.

55 Se sabe generalmente que durante la regeneración de catalizadores de SCR, se pueden usar ácidos inorgánicos, tales como ácido sulfúrico (H₂SO₄) y ácido clorhídrico (HCl), para limpiar y restaurar el catalizador, tal como mediante una etapa de imbibición y una etapa de neutralización. Típicamente, los ácidos inorgánicos son inodoros, lo que es otra ventaja para su uso. El ácido sulfúrico, en particular, es relativamente económico y está disponible comercialmente. Además, se sabe que el ácido sulfúrico no tiene ningún impacto negativo sobre el catalizador. Sin embargo, el tratamiento de un catalizador con ácido sulfúrico tiene desventajas ya que el H₂SO₄ en una solución

acuosa diluida también corroe las envueltas de acero del catalizador. La corrosión de las envueltas del catalizador también puede dar como resultado la liberación de compuestos férricos solubles en agua que pueden penetrar en los poros del catalizador de SCR, aumentando más el proceso no deseado de conversión de SO_2 en SO_3 .

5 La retirada de contaminantes férricos de un catalizador de DeNOx se ha descrito en la Pat. EE. UU. N° 7.569.506 en la que el catalizador se pone en una solución de reacción que comprende una solución acuosa de un ácido inorgánico u orgánico con la adición de uno o más antioxidantes. Se describen ácidos inorgánicos, a saber ácido clorhídrico, ácido fosforoso, ácido nítrico y, en particular, ácido sulfúrico. También se usaron ácidos orgánicos, tales como ácidos orgánicos relativamente fuertes, incluyendo ácido oxálico, ácido cítrico, ácido malónico, ácido fórmico, ácido cloroacético y ácido benzolsulfónico. Aunque los métodos descritos en esta referencia eran eficaces para
10 retirar la acumulación de hierro sobre el catalizador, los ácidos fuertes descritos en la referencia también liberaban iones hierro de sustratos de acero y las envueltas de acero del catalizador. Estos iones hierro pueden penetrar a continuación en los poros del catalizador, aumentando potencialmente la conversión no deseada de SO_2 en SO_3 .

15 El documento US 2009/0233786A1 divulga un método para retirar hierro de un inversor catalítico que comprende tratar el convertidor con una solución acuosa alcalina. El tratamiento del convertidor con la solución acuosa alcalina tiene el efecto negativo de que se deposita $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sobre el convertidor.

Según esto, sigue habiendo una necesidad de métodos para retirar hierro (p. ej., compuestos férricos) acumulado sobre un convertidor catalítico para retirar la contaminación por compuestos férricos y evitar la deposición de $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Breve compendio

20 Una o más realizaciones de la presente invención se pueden dirigir a uno o más de los susodichos problemas. Ciertas realizaciones según la presente invención proporcionan métodos para retirar hierro de un convertidor catalítico que tiene una acumulación de uno o más compuestos férricos. Según ciertas realizaciones de la presente invención, los métodos para retirar hierro de un convertidor catalítico que tiene una acumulación de uno o más
25 compuestos férricos pueden comprender las etapas de (i) tratar el convertidor catalítico con una solución acuosa alcalina, en la que la solución acuosa alcalina comprende un antioxidante, en donde el antioxidante comprende fenoles sustituidos, hidroquinonas, catecoles, mercaptocompuestos alifáticos, mercaptocompuestos aralifáticos, mercaptocompuestos aromáticos, ditiocarbonatos, ácidos hidroxicarboxílicos, enodios, fosfitos, fosfonatos o combinaciones de los mismos, y se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en ácido ascórbico, sales minerales de ascorbato, ascorbato amónico y combinaciones de los mismos, y en donde la solución acuosa alcalina
30 comprende de 0,05 a 5,00% en peso de dicho antioxidante, y es preferiblemente de 0,1 a 2,0% en peso de dicho antioxidante, y más preferiblemente de 0,1 a 2,0% en peso de dicho antioxidante, y aún más preferiblemente de 0,1 a 1,0% en peso de dicho antioxidante, y en donde las especies químicas empleadas para conferir alcalinidad a la solución acuosa alcalina incluyen bases inorgánicas seleccionadas de hidróxidos de metales alcalinos e hidróxidos de metales alcalinotérreos; y (ii) retirar al menos una porción de los uno o más compuestos férricos acumulados
35 sobre el convertidor catalítico. Como tales, ciertas realizaciones de la presente invención comprenden métodos en los que un convertidor catalítico contaminado (p. ej., contaminado con uno o más compuestos férricos) se trata con un lavado (p. ej., un aerosol) o baño básico o alcalino en presencia de un antioxidante (p. ej., un tratamiento cáustico que incluye al menos un antioxidante).

Breve descripción de las diversas vistas del dibujo o los dibujos

40 Habiendo descrito así realizaciones de la invención en general, se hará referencia ahora a los dibujos adjuntos, que no están necesariamente a escala, y en los que:

la Figura 1 muestra de izquierda a derecha una solución de FeCl_3 , una solución de NaOH al 3% que incluye ácido ascórbico y una solución de NaOH al 5% que incluye ácido ascórbico; y

45 la Figura 2 muestra de izquierda a derecha una solución de FeCl_3 , una solución de NaOH al 3% que incluye ácido ascórbico y una solución de NaOH al 5% que incluye ácido ascórbico después de un período de reposo de 80 horas.

Descripción detallada

La presente invención se describirá ahora más a fondo en lo sucesivo con referencia a los dibujos adjuntos, en los que se muestran algunas, pero no todas, las realizaciones de las invenciones. En efecto, esta invención se puede encarnar en muchas formas diferentes y no se debe considerar que esté limitada a las realizaciones indicadas en la
50 presente memoria; por el contrario, estas realizaciones se proporcionan de modo que esta divulgación satisfaga los requisitos legales aplicables. Según se usa en la memoria descriptiva, y en las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares "un", "uno/a", "el/la" incluyen las referencias plurales a menos que el contexto dicte claramente otra cosa.

55 En un aspecto, las realizaciones de la presente invención se dirigen a métodos para retirar hierro de un convertidor catalítico que tiene una acumulación de uno o más compuestos férricos. Según ciertas realizaciones de la presente invención, los métodos para retirar hierro de un convertidor catalítico que tiene una acumulación de uno o más

compuestos féreos pueden comprender las etapas de (i) tratar el convertidor catalítico con una solución acuosa alcalina, en la que la solución acuosa alcalina comprende un antioxidante y (ii) retirar al menos una porción del uno o más compuestos féreos acumulados sobre el convertidor catalítico. Como tales, ciertas realizaciones de la presente invención comprenden métodos en los que un convertidor catalítico contaminado (p. ej., contaminado con uno o más compuestos féreos) se trata con un lavado (p. ej., un aerosol) o baño básico o alcalino en presencia de un antioxidante (p. ej., un tratamiento cáustico que incluye al menos un antioxidante). En cierta realización preferida, la solución acuosa alcalina comprende al menos un antioxidante que comprende ácido ascórbico, sales minerales de ascorbato, ascorbato amónico y combinaciones de los mismos.

Según ciertas realizaciones de la presente invención, el método para retirar hierro de un convertidor catalítico y el método para regenerar un convertidor catalítico que tiene una acumulación de uno o más compuestos féreos facilita la prevención de la formación de hierro férrico (Fe^{3+}). El hierro férrico puede precipitar indeseablemente como hidróxido de hierro (III) (es decir, $Fe(OH)_3$) y depositarse irreversiblemente en los poros del convertidor catalítico. Según se menciona anteriormente, el hierro es un veneno de catalizador que se puede acumular sobre el convertidor catalítico a través de la exposición al gas de escape. A modo de ejemplo, el hierro puede estar presente en las cenizas volantes depositadas sobre el convertidor catalítico. Sin embargo, adicionalmente, los convertidores catalíticos se pueden exponer a un contenido de hierro adicional procedente de los bastidores de las cajas y los bastidores de los módulos que mantienen al convertidor catalítico en su lugar durante el procedimiento de limpieza y/o regeneración. Ciertas realizaciones de la presente invención pueden retirar beneficiosamente una porción significativa de contenido de hierro de la operación y/o mitigar la deposición adicional de hierro sobre o dentro de los poros del convertidor catalítico. Preferiblemente, estas realizaciones comprenden una etapa de tratamiento que utiliza una solución acuosa alcalina que incluye un antioxidante en la que la formación o la oxidación hasta Fe^{3+} se mitiga a fin de prevenir la precipitación y/o deposición de $Fe(OH)_3$ sobre o dentro del convertidor catalítico.

Sustrato

Según ciertas realizaciones de la presente invención, el sustrato que se trata para retirar al menos una porción de compuestos féreos acumulados puede comprender un sustrato capaz de soportar o tener embebido en el mismo uno o más metales que actúan como un catalizador, particularmente al menos un catalizador de reducción de óxido de nitrógeno. En ciertas realizaciones, un sustrato preferido puede comprender o denominarse un material de soporte de catalizador o material de sustrato del convertidor catalítico. El sustrato, según ciertas realizaciones, puede ser de cualquier material apropiado para soportar un catalizador. Sustratos preferidos incluyen sustratos metálicos y/o cerámicos. Sustratos particularmente preferidos incluyen sustratos metálicos, cerámicos y/o de óxido metálico que tienen configuraciones de tipo placa, panel, corrugado o malla.

Sustratos metálicos que se pueden usar según ciertas realizaciones de la presente invención pueden estar compuestos por uno o más metales o aleaciones metálicas. En una realización, a modo de ejemplo, los sustratos metálicos se pueden emplear como un sustrato de soporte de tipo malla. Materiales metálicos preferidos incluyen metales y aleaciones metálicas termorresistentes tales como titanio y acero inoxidable así como otras aleaciones en las que el hierro es un componente sustancial o principal. Estas aleaciones pueden contener, por ejemplo, uno o más metales seleccionados del grupo que consiste en níquel, cromo y aluminio.

En ciertas realizaciones, el convertidor catalítico puede comprender un sustrato metálico, particularmente en la forma de un soporte de tipo malla, en donde el material del sustrato metálico está comprendido por un material de aleación metálica. En ciertas realizaciones preferidas, el material de la aleación comprende de 3% en peso a 30% en peso cromo, de 1% en peso a 10% en peso de aluminio o de 5% en peso a 50% en peso de níquel, basado en el peso total del sustrato metálico (excluyendo el catalizador).

Las aleaciones también pueden contener cantidades pequeñas o vestigiales de uno o más de otros metales tales como manganeso, cobre, vanadio, titanio y similares. La superficie de los portadores metálicos se puede oxidar a altas temperaturas (p. ej., 1.000°C y superiores) para mejorar la resistencia a la corrosión de la aleación, tal como al formar una capa de óxido sobre la superficie del portador. Esta oxidación inducida por alta temperatura puede mejorar la adherencia de un soporte de óxido metálico refractario y los componentes del catalizador al portador.

Un material metálico particular que se puede usar como un sustrato en un convertidor catalítico es una aleación de hierro-cromo. En ciertas realizaciones, la aleación de hierro-cromo se puede proporcionar en la forma de una hoja, y preferiblemente puede tener un grosor de aproximadamente 0,02 mm a aproximadamente 0,06 mm.

Además de sustratos metálicos, se pueden usar sustratos cerámicos según ciertas realizaciones de la presente invención y generalmente incluyen cualquier óxido metálico o material refractario adecuado. Ejemplos de estos materiales incluyen, pero no se limitan a, titanía, alúmina, sílice, alúmina-sílice, circonia, óxido de magnesio, óxido de hafnio, óxido de lantano, cordierita, cordierita-alúmina α , nitruro de silicio, mullita de circonio, espodumena, alúmina-sílice-magnesia, silicato de circonio, silimanita, silicatos magnésicos, circón y petalita.

Según ciertas realizaciones de la presente invención, el convertidor catalítico comprende una estructura o configuración de panel. Se puede emplear generalmente cualquier material de sustrato adecuado que se describe

anteriormente, dependiendo del uso pretendido (p. ej., para ser usado en una central eléctrica particular que quema predominantemente un cierto tipo de material). En ciertas realizaciones, el convertidor catalítico comprende un convertidor catalítico monolítico que tiene una pluralidad de pasajes/conductos de flujo de gas paralelos. Los pasajes pueden comprender preferiblemente caminos rectos que se extienden desde su entrada para fluidos hasta su salida para fluidos. El convertidor catalítico tiene embebido en el mismo o depositado sobre el mismo el material catalítico (p. ej., al menos un catalizador de reducción de NO_x). Preferiblemente, los pasajes de flujo tienen paredes delgadas. La conformación y el tamaño de la sección transversal de los pasajes de flujo incluyen estructuras trapezoidales, rectangulares, cuadradas, sinusoidales, hexagonales, ovaladas, circulares, etc. Estas estructuras contienen preferiblemente de aproximadamente 0,78 a aproximadamente 93 aberturas (es decir, "celdas") para entrada de gas por centímetro cuadrado (de aproximadamente 5 a aproximadamente 600 aberturas por pulgada cuadrada) de sección transversal.

En ciertas realizaciones preferidas, el convertidor catalítico comprende un catalizador de DeNO_x. En realizaciones más preferidas, el convertidor catalítico comprende un catalizador de SCR. Antes del tratamiento según ciertas realizaciones de la presente invención, el convertidor catalítico comprende un convertidor catalítico desactivado con de aproximadamente 20% a 70% de pérdida de actividad de comportamiento de DeNO_x.

Hierro y compuestos féreos

Según se apunta anteriormente, ciertas realizaciones de la presente invención son particularmente eficaces para retirar hierro de un convertidor catalítico que tiene una acumulación de uno o más compuestos féreos. Según ciertas realizaciones, el contenido de hierro se puede depositar sobre el convertidor catalítico como resultado de que al menos una porción del producto de combustión de hulla que contiene hierro (p. ej., compuestos que contienen hierro) entre en contacto con el convertidor catalítico. Como se apunta anteriormente, el hierro (p. ej., compuestos que contienen hierro) se puede acumular sobre el convertidor catalítico a través de la exposición a gas de escape. A modo de ejemplo, el hierro puede estar presente en las cenizas volantes depositadas sobre el convertidor catalítico. Adicionalmente, sin embargo, los convertidores catalíticos se pueden exponer a un contenido de hierro adicional procedente de los bastidores de las cajas y los bastidores de los módulos que mantienen el convertidor catalítico en su lugar durante el procedimiento de limpieza y/o regeneración.

Según se usa en la presente memoria, el término "compuesto que contiene hierro" incluye un compuesto féreo iónico, tal como, pero no limitado a, compuestos iónicos formados con un ion ferroso (Fe²⁺) o compuestos iónicos formados con un ion férrico (Fe³⁺) (incluyendo mezclas de compuestos que contienen hierro). Según se analiza en la presente, un convertidor catalítico que está contaminado con o tiene una acumulación de uno o más compuestos féreos puede tener una concentración iónica, bien depositada sobre el catalizador o bien que ha reaccionado químicamente con el catalizador, de más de 0,3% en peso de Fe₂O₃ (según se mide mediante fluorescencia de rayos X) basándose en el peso total del material de catalizador sin incluir el sustrato metálico sobre el que se puede incorporar un catalizador (es decir, catalizadores de tipo placa). La concentración de hierro se puede medir como concentración de Fe₂O₃ en el catalizador usando tecnología fluorescente de rayos X, tecnología que también se puede usar para medir concentraciones de otros componentes, incluyendo SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, CaO, MgO, BaO, Na₂O, K₂O, SO₃, P₂O₅, V₂O₅, WO₃, MoO₃, As y Cr₂O₃. Se pueden usar otros métodos para medir la concentración de hierro. En realizaciones específicas, el catalizador de SCR puede tener una concentración de hierro que varía de aproximadamente 0,3% a aproximadamente 12% en peso de Fe₂O₃ en el catalizador según se mide usando fluorescencia de rayos X.

Composición alcalina acuosa

La composición alcalina acuosa según ciertas realizaciones de la presente invención que se puede usar en métodos para retirar al menos una porción de uno o más compuestos féreos acumulados sobre el convertidor catalítico comprende preferiblemente una solución acuosa alcalina. Según se usa en la presente memoria, el término "solución acuosa alcalina" incluye generalmente una solución que comprende agua y al menos una especie química que confiere alcalinidad y al menos un compuesto antioxidante disuelto en el agua en una concentración tal que la solución todavía fluya libremente como un líquido (p. ej., disuelto hasta el punto de saturación). Una solución acuosa alcalina puede comprender además uno o más de otros compuestos tales como un disolvente orgánico, tal como un disolvente orgánico polar, por ejemplo un alcohol, con la condición de que el otro o los otros compuestos no interfieran con la capacidad (humectabilidad) de la solución acuosa alcalina para entrar en contacto y humedecer la superficie del convertidor catalítico, incluyendo la penetración de la solución en los poros del convertidor catalítico.

Antioxidantes que se pueden usar individualmente o en cualquier combinación según la presente invención incluyen los siguientes: fenoles sustituidos incluyendo ácidos carboxílicos fenólicos, hidroquinonas, catecoles y/o mercaptocompuestos alifáticos, aralifáticos o aromáticos inorgánicos u orgánicos, ditiocarbonatos, ácidos hidroxicarboxílicos o enodoles y/o fosfatos o fosfonatos, lo que también incluye sales, ésteres, complejos metálicos o mezclas de estos compuestos.

Han resultado ser particularmente ventajosos una hidroquinona y catecol normales así como fenoles sustituidos, a saber ácido gálico y galatos y en particular ácido ascórbico, que es un antioxidante eficaz debido a su estructura de

enodiol. En ciertas realizaciones preferidas, el antioxidante se puede seleccionar de uno o más de ácido ascórbico (incluyendo todos los isómeros), sales minerales de ascorbato y ascorbato amónico. Una sal mineral de ascorbato preferida comprende ascorbato sódico.

5 En ciertas realizaciones de la presente invención, la solución acuosa alcalina se puede preparar al mezclar el o los antioxidantes con agua (y una base para ajustar el pH según se desee) para formar una solución acuosa que tiene una concentración de antioxidante deseada. Según realizaciones de la presente invención, la concentración de cualquier componente se determina según el peso del componente añadido a una mezcla para formar el material final. Por ejemplo, una concentración de 10% en peso de un componente significa que 10 partes en peso del
10 componente se mezclan con 90 partes en peso de todos los otros componentes de la composición final para formar una concentración de 10% en peso de ese componente.

La solución acuosa alcalina puede contener una cantidad de antioxidante (p. ej., ácido ascórbico, sales minerales de ascorbato y ascorbato amónico) eficaz para retirar una porción de hierro acumulado presente sobre el convertidor catalítico y/o mitigar o prevenir la formación de iones férricos durante el método. Por ejemplo, la solución acuosa alcalina se puede preparar con una concentración de antioxidante total de aproximadamente 0,05% en peso a
15 aproximadamente 5% en peso, basado en el peso total de la solución acuosa alcalina usada para tratar el convertidor catalítico. Preferiblemente, la solución acuosa alcalina comprende de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 2,0% en peso del antioxidante o de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 1,0% en peso del antioxidante.

20 En ciertas realizaciones según la presente invención, el tratamiento del convertidor catalítico con la solución acuosa alcalina se puede llevar a cabo a un pH medio desde ligeramente mayor de 7 a 14. Preferiblemente, el tratamiento del convertidor catalítico con la solución acuosa alcalina se lleva a cabo a un pH medio de aproximadamente 8 a aproximadamente 14.

Aunque la especie química empleada para conferir alcalinidad a la solución acuosa alcalina no está particularmente limitada, ciertas especies químicas preferidas para conferir alcalinidad (p. ej., para elevar y/o mantener el pH mayor que 7) incluyen bases inorgánicas seleccionadas de hidróxidos de metales alcalinos (p. ej., NaOH) e hidróxidos de metales alcalinotérreos. El hidróxido de metal alcalino y/o hidróxido de metal alcalinotérreo puede estar presente en un intervalo de concentración de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 10% en peso (p. ej., 0,1-8% en peso; 0,1-5% en peso; 0,1-4% en peso; etc.) basado en el peso del baño o la solución. El convertidor catalítico se puede tratar o poner en contacto con la solución acuosa alcalina desde aproximadamente 1 minuto hasta
25 aproximadamente 6 horas (p. ej., 0,25-5 horas; 0,25-3 horas; 0,25 - 2 horas; etc.).

En ciertas realizaciones, el convertidor catalítico preferiblemente puede ser tratado o puesto en contacto con la solución acuosa alcalina en un recipiente que sea adecuado para hundir o sumergir el convertidor catalítico en la solución acuosa alcalina. Los convertidores catalíticos que se van a tratar según realizaciones de la presente invención se pueden sumergir completamente o parcialmente en la solución acuosa alcalina según se desee.
35 Preferiblemente, se puede proporcionar agitación durante el tratamiento del convertidor catalítico. A modo de ejemplo, bien la solución acuosa alcalina se puede agitar o bien el convertidor se puede mover físicamente para provocar agitación. La solución acuosa alcalina se puede agitar por cualquier medio adecuado, incluyendo medios mecánicos o al hacer fluir un fluido tal como aire a través de la composición de tratamiento.

40 Por lo tanto, según ciertas realizaciones, los métodos para retirar hierro de un convertidor catalítico también pueden incluir al menos uno de mover el convertidor catalítico dentro de la solución acuosa alcalina, agitar la solución acuosa alcalina y recircular la solución acuosa alcalina.

Según ciertas realizaciones, la temperatura media durante el tratamiento del convertidor con la solución acuosa alcalina comprende al menos 10°C. Más preferiblemente, la temperatura media durante el tratamiento del convertidor catalítico con la solución acuosa alcalina comprende de 10°C a 90°C, más preferiblemente de 20°C a
45 80°C y lo más preferiblemente de 30°C a 50°C

En ciertas realizaciones, el convertidor catalítico se puede exponer a una vibración ultrasónica de alta frecuencia, con un flujo simultáneo de solución acuosa alcalina a través del convertidor catalítico. La intensidad del ultrasonido se puede regular y adaptar al grado de ensuciamiento. Preferiblemente, el ultrasonido se aplica en el intervalo de aproximadamente 15 kHz (ks^{-1}) a 150 kHz (ks^{-1}) con la potencia aplicada variando de 3 a 15 vatios por litro de
50 composición acuosa. A modo de ejemplo, el porcentaje de potencia aplicada desde cada transductor se puede variar permitiendo una variación en la potencia. Se pueden añadir, o retirar, transductores adicionales, variando además la salida de potencia. Por lo tanto, según ciertas realizaciones, la característica de la sonicación puede permitir que se apliquen diferentes frecuencias al depósito de tratamiento en el que el convertidor catalítico se está tratando con la solución acuosa alcalina. Esto es, una sola frecuencia o una mezcla de frecuencias se puede aplicar
55 simultáneamente si se desea.

Según esto, ciertas realizaciones de la presente invención pueden comprender una etapa de tratamiento del convertidor catalítico con una solución acuosa alcalina que comprende además someter a la solución acuosa

alcalina a un tratamiento ultrasónico durante al menos una porción del tiempo en el que el convertidor catalítico está al menos parcialmente sumergido en la solución acuosa alcalina.

Según ciertas realizaciones de la presente invención, los métodos para retirar hierro de un convertidor catalítico pueden comprender además una etapa (una o más) de tratamiento del convertidor catalítico con una solución acuosa ácida. El tratamiento del convertidor catalítico con una solución acuosa ácida se puede realizar antes del tratamiento con la solución acuosa alcalina, después del tratamiento con la solución acuosa alcalina, o ambos. En ciertas realizaciones preferidas, el convertidor catalítico se trata con la solución acuosa ácida antes de la etapa de tratamiento del convertidor catalítico con una solución acuosa alcalina, y más preferiblemente la solución acuosa ácida incluye al menos un antioxidante. Preferiblemente, el pH de la solución acuosa ácida varía de aproximadamente 1 a aproximadamente 6 (p. ej., 1-5,2-4, etc.).

Según se usa en la presente memoria, el término "solución acuosa ácida" incluye generalmente una solución que comprende agua y al menos una especie química que confiere acidez disuelta en el agua en una concentración tal que la solución todavía fluya libremente como un líquido (p. ej., disuelta hasta el punto de saturación). Según se apunta anteriormente, una solución acuosa ácida también puede comprender un antioxidante. Una solución acuosa ácida puede comprender además uno o más de otros compuestos tales como un disolvente orgánico, tal como un disolvente orgánico polar, por ejemplo un alcohol, con la condición de que el otro o los otros compuestos no interfieran con la capacidad (humectabilidad) de la solución acuosa para entrar en contacto con y humedecer la superficie del convertidor catalítico, incluyendo la penetración de la solución en los poros del convertidor catalítico.

La especie química usada para conferir acidez a la solución acuosa ácida no está particularmente limitada y se puede seleccionar de ácidos inorgánicos y/u orgánicos. Por ejemplo, el ácido sulfúrico y el ácido clorhídrico son meramente dos ejemplos de especies químicas adecuadas para conferir la acidez apropiada a la solución acuosa ácida. Sin embargo, en ciertas realizaciones, la solución acuosa ácida comprende una sal reactiva ácida. Preferiblemente, la sal reactiva ácida comprende una sal reactiva ácida basada en amonio.

Según se usa en la presente memoria, el término "sal reactiva ácida" significa cualquier sal iónica que forme una solución ácida cuando se disuelve en agua (es decir, una solución acuosa que tiene un pH de menos de 7,0) y, en realizaciones específicas, cualquier sal iónica que forme una solución acuosa ácida que tenga un pH de menos de 5,0. Ejemplos de sales reactivas ácidas adecuadas para el uso en diversas realizaciones de la presente divulgación incluyen, pero no se limita a, sales reactivas ácidas basadas en amonio, tales como NH_4^+ , sales de amonio primario, secundario o terciario (las sales de amonio primario, secundario o terciario pueden estar sustituidas con uno o más grupos alquilo u otro grupo orgánico adecuado), que tienen un ion conjugado adecuado, tal como un anión conjugado seleccionado del grupo que consiste en fluoruro (F^-), cloruro (Cl^-), bromuro (Br^-), yoduro (I^-), astaturo (At^-), nitrato (NO_3^-), dihidrogenofosfato (H_2PO_4^-), hidrogenosulfato (HSO_4^-) y sulfato (SO_4^{2-}). En otras realizaciones, la sal reactiva ácida puede incluir sales de metales alcalinotérreos que tienen un ion conjugado seleccionado del grupo que consiste en fluoruro (F^-), cloruro (Cl^-), bromuro (Br^-), yoduro (I^-), astaturo (At^-), nitrato (NO_3^-), dihidrogenofosfato (H_2PO_4^-), hidrogenosulfato (HSO_4^-) y sulfato (SO_4^{2-}).

En ciertas realizaciones, la sal reactiva ácida puede ser una sal amónica, tal como fluoruro amónico, cloruro amónico, bromuro amónico, yoduro amónico, nitrato amónico, sulfato amónico o una mezcla de cualesquiera de los mismos. En realizaciones específicas, la sal reactiva ácida puede ser cloruro amónico, sulfato amónico o mezclas de los mismos. En ciertas realizaciones, la solución acuosa puede comprender la sal reactiva ácida en una concentración que varía de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 10,0%. En otras realizaciones, la solución acuosa puede comprender la sal reactiva ácida en una concentración que varía de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 4,0% en peso y en otras realizaciones de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 2,0% en peso de la solución. En otras realizaciones más, la solución acuosa puede comprender suficiente sal reactiva ácida para hacer el pH de la solución menor de 5,0.

En ciertas realizaciones preferidas, la solución acuosa ácida comprende una sal reactiva ácida basada en amonio que se selecciona del grupo que consiste en cloruro amónico, fluoruro amónico, nitrato amónico, sulfato amónico y combinaciones de los mismos.

Aunque no es necesario, la solución acuosa ácida puede comprender un antioxidante. El antioxidante particular usado no está particularmente limitado pero puede incluir fenoles sustituidos, hidroquinonas, catecoles, mercaptocompuestos alifáticos, mercaptocompuestos aralifáticos, mercaptocompuestos aromáticos, ditiocarbonatos, ácidos hidroxicarboxílicos, enodios, fosfitos, fosfonatos o combinaciones de los mismos. En ciertas realizaciones preferidas, el antioxidante se puede seleccionar de ácido ascórbico, sales minerales de ascorbato, ascorbato amónico y combinaciones de los mismos.

En ciertas realizaciones, el convertidor catalítico se puede exponer a una vibración ultrasónica de alta frecuencia, con un flujo simultáneo de solución acuosa ácida a través del convertidor catalítico. La intensidad del ultrasonido se puede regular y adaptar al grado de ensuciamiento. Preferiblemente, el ultrasonido se aplica en el intervalo de aproximadamente 15 kHz (ks^{-1}) a 150 kHz (ks^{-1}) con la potencia aplicada variando de 3 a 15 vatios ($\text{m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-3}$) por litro de composición acuosa. A modo de ejemplo, el porcentaje de potencia aplicada desde cada transductor se

puede variar permitiendo una variación en la potencia. Se pueden añadir, o retirar, transductores adicionales, variando además la salida de potencia. Por lo tanto, según ciertas realizaciones, la característica de la sonicación puede permitir que se apliquen diferentes frecuencias al depósito de tratamiento en el que el convertidor catalítico se está tratando con la solución acuosa alcalina. Esto es, una sola frecuencia o una mezcla de frecuencias se puede aplicar simultáneamente si se desea.

Según esto, ciertas realizaciones de la presente invención pueden comprender una etapa de tratamiento del convertidor catalítico con una solución acuosa ácida que comprende además someter a la solución acuosa ácida a un tratamiento ultrasónico durante al menos una porción del tiempo en el que el convertidor catalítico está al menos parcialmente sumergido en la solución acuosa ácida.

Según ciertas realizaciones de la presente invención, una porción de cualesquiera cenizas volantes y/o partículas grandes de contaminantes situados sobre la superficie del convertidor catalítico que se trata se puede retirar físicamente antes del tratamiento del convertidor catalítico bien con la solución acuosa alcalina o bien con la solución acuosa ácida. En estas realizaciones, la retirada física de las cenizas volantes y los contaminantes se puede efectuar, por ejemplo, al mover una corriente de vapor (p. ej., aire) presurizado por o a través del convertidor catalítico para soltar o liberar una porción de material que se ha recogido sobre el convertidor catalítico. En un ejemplo particular, se puede usar una pistola de aire (p. ej., 345 kPa (kN/m²)-689 kPa ((kN/m²))) como una fuente de aire presurizado. Se puede usar un dispositivo de vacío para recoger partículas sueltas o liberadas. El tiempo total para liberar las partículas del convertidor catalítico depende del tamaño del convertidor catalítico, pero típicamente puede variar de 5 a 60 minutos. En ciertas realizaciones preferidas, una porción de cualesquiera cenizas volantes y/o partículas grandes de contaminantes situadas sobre la superficie del convertidor catalítico que se trata se puede retirar físicamente mediante una técnica de chorreo en la que el convertidor catalítico se trata con una corriente de chorreo que comprende un gas portador presurizado y un medio de chorreo en partículas dirigido en una cara de la entrada del gas de escape del convertidor catalítico. El medio de chorreo en partículas puede incluir partículas de hielo seco, partículas de óxido de aluminio, partículas de arena o sílice, partículas de carburo de silicio, vidrio triturado, cuentas de vidrio, cuentas de plástico, piedra pómez, bolitas de acero, malla de acero, partículas de mazorca de maíz, partículas de cáscara de nuez, partículas de sosa, partículas de hielo y combinaciones de cualquiera de los mismos. El medio de chorreo en partículas puede tener un tamaño que varía de aproximadamente 0,05 mm a 20 mm. Según ciertas realizaciones, la corriente de chorreo puede comprender un gas portador presurizado que impulsa el medio de chorreo en partículas en el convertidor catalítico. El gas portador puede ser cualquier gas adecuado que se pueda presurizar.

Ejemplos gases portadores adecuados incluyen, pero no se limitan a, aire, nitrógeno, dióxido de carbono, gases inertes o nobles y mezclas de cualquiera de los mismos. El gas portador se puede presurizar hasta una presión suficiente para hacer que la corriente de chorreo abandone la tobera del dispositivo de chorreo a una presión que varía de aproximadamente 221 kPa (kN/m²) a aproximadamente 27.680 kPa (kN/m²) (de aproximadamente 17,4 psig a aproximadamente 4.000 psig). En realizaciones específicas, el gas portador presurizado puede ser aire. Según ciertas realizaciones, el aire presurizado puede tener un punto de rocío que varía de aproximadamente 0°C a aproximadamente 38°C. Técnicas de chorreo adecuadas se describen con más detalle en la Patente de EE. UU. N° 8.268.743, que se incorpora en la presente memoria mediante referencia.

Aunque se han descrito en la presente memoria diversas características de ciertas realizaciones de la presente invención, se debe apuntar que las características se proporcionan para proporcionar ejemplos de la invención y no se debe considerar que limiten de ningún modo la invención. Se proporcionan posteriormente unos pocos métodos (no limitativos) ejemplares para retirar hierro de un convertidor catalítico que tiene una acumulación de uno o más compuestos féreos.

A modo de ejemplo, los siguientes métodos ejemplares citaban temperaturas, tiempos, intervalos de pH y concentraciones específicos. Estas citas específicas son meramente representativas y se pueden variar individualmente según la presente divulgación total. Por ejemplo, las siguientes realizaciones ejemplares usan ácido ascórbico al 0,3% en peso. Sin embargo, cada una de las siguientes realizaciones ejemplares se pueden modificar para incluir cualquiera de las concentraciones de antioxidante (p. ej., ácido ascórbico) analizadas en la presente divulgación.

En una realización particular, el método para retirar hierro de un convertidor catalítico que tiene una acumulación de uno o más compuestos féreos puede comprender tratar el convertidor catalítico con las siguientes etapas de tratamiento secuenciales:

1. Agua, ácido ascórbico al 0,3% a aproximadamente 50°C durante aproximadamente 1 h o hasta el desbloqueo;
2. Tratamiento alcalino con hidróxido sódico al 4%, ácido ascórbico al 0,3% a aproximadamente 40°C durante aproximadamente 1 h;
3. Ultrasonidos, tratamiento alcalino con hidróxido sódico al 4%, ácido ascórbico al 0,3% a

aproximadamente 40°C durante aproximadamente 1 h;

4. Solución (de ácido fórmico o ácido sulfúrico) al 0,3% a aproximadamente 40°C durante aproximadamente de 1 a 2 h; y

5. Cascada – flujo en contracorriente o remojo con agua desionizada.

5 En otra realización particular, el método para retirar hierro de un convertidor catalítico que tiene una acumulación de uno o más compuestos féreos puede comprender tratar el convertidor catalítico con las siguientes etapas de tratamiento secuenciales:

1. Tratamiento alcalino con hidróxido sódico al 4%, ácido ascórbico al 0,3% a aproximadamente 40°C durante aproximadamente 1 h;

10 2. Ultrasonidos, tratamiento alcalino con hidróxido sódico al 4%, ácido ascórbico al 0,3% a aproximadamente 40°C durante aproximadamente 1 h;

3. Solución (de ácido fórmico o ácido sulfúrico) al 0,3% a aproximadamente 40°C durante de aproximadamente 1 a 2 h; y

4. Cascada – flujo en contracorriente o remojo con agua desionizada.

15 En otra realización particular, el método para retirar hierro de un convertidor catalítico que tiene una acumulación de uno o más compuestos féreos puede comprender tratar el convertidor catalítico con las siguientes etapas de tratamiento secuenciales:

1. Agua a 50°C durante aproximadamente 1 h o hasta el desbloqueo;

20 2. Tratamiento alcalino con hidróxido sódico al 4%, ácido ascórbico al 0,3% a aproximadamente 40°C durante aproximadamente 1 h;

3. Ultrasonidos, tratamiento alcalino con hidróxido sódico al 4%, ácido ascórbico al 0,3% a aproximadamente 40°C durante aproximadamente 1 h;

4. Solución (de ácido fórmico o ácido sulfúrico) al 0,3% a aproximadamente 40°C durante de aproximadamente 1 a 2 h; y

25 5. Cascada – flujo en contracorriente o remojo con agua desionizada.

En otra realización particular, el método para retirar hierro de un convertidor catalítico que tiene una acumulación de uno o más compuestos féreos puede comprender tratar el convertidor catalítico con las siguientes etapas de tratamiento secuenciales:

30 1. Tratamiento con ácido sulfúrico al 0,3% a aproximadamente 50°C durante aproximadamente 1 h o hasta el desbloqueo;

2. Tratamiento alcalino con hidróxido sódico al 4%, ácido ascórbico al 0,3% a aproximadamente 40°C durante aproximadamente 1 h;

3. Ultrasonidos, tratamiento alcalino con hidróxido sódico al 4%, ácido ascórbico al 0,3% a aproximadamente 40°C durante aproximadamente 1 h;

35 4. Solución (de ácido fórmico o ácido sulfúrico al 0,3%) a aproximadamente 40°C durante de aproximadamente 1 a 2 h; y

5. Cascada - flujo en contracorriente o remojo con agua desionizada.

En otra realización particular, el método para retirar hierro de un convertidor catalítico que tiene una acumulación de uno o más compuestos féreos puede comprender tratar el convertidor catalítico con las siguientes etapas de tratamiento secuenciales:

40 1. Agua, ácido ascórbico al 0,3% y menos de aproximadamente 3% de una sal amónica (p. ej., cloruro amónico o sulfato amónico) a aproximadamente 50°C durante aproximadamente 1 h o hasta el desbloqueo;

2. Tratamiento alcalino con hidróxido sódico al 4%, ácido ascórbico al 0,3% a aproximadamente 40°C durante aproximadamente 1 h;

45 3. Ultrasonidos; tratamiento alcalino con hidróxido sódico al 4%, ácido ascórbico al 0,3% a aproximadamente 40°C durante aproximadamente 1 h;

4. Solución de ácido fórmico al 0,3% a aproximadamente 40°C durante de aproximadamente 1 a 2 h; y
5. Cascada – flujo en contracorriente o remojo con agua desionizada.

Regeneración

5 Además de proporcionar un método para retirar hierro de un convertidor catalítico que tiene una acumulación de uno o más compuestos féreos, otro aspecto de la invención proporciona métodos para regenerar un convertidor catalítico. Según ciertas realizaciones de la presente invención, un convertidor catalítico (p. ej., un catalizador de DeNO_x y/o un catalizador de SCR) que tiene una acumulación de hierro (p. ej., compuestos que contienen hierro) depositada o unida químicamente sobre el mismo se puede regenerar para una operación comercial después de someterse a cualquiera de los métodos descritos previamente para retirar hierro de un convertidor catalítico que tiene una acumulación de uno o más compuestos féreos.

10 Según ciertas realizaciones de la presente invención, a modo de ejemplo, un convertidor catalítico que tiene una acumulación de uno o más compuestos féreos se puede tratar con una solución acuosa alcalina que incluye o en presencia de un antioxidante y retirando al menos una porción del uno o más compuestos féreos acumulados sobre el convertidor catalítico. Después de que se haya retirado una porción de los compuestos féreos acumulados, el convertidor catalítico se puede lavar (p. ej., lavar con agua o una solución acuosa) y opcionalmente secar al menos parcialmente. El convertidor catalítico, que tiene al menos una porción del uno o más compuestos féreos retirada, se puede impregnar con al menos un catalizador de retirada de NO_x. El catalizador de retirada de NO_x puede comprender metales activos catalíticos para proporcionar un convertidor catalítico regenerado.

15 Según ciertas realizaciones de la presente invención, el convertidor catalítico que se regenera puede comprender una configuración de tipo panel, corrugado o malla. Por ejemplo, el convertidor catalítico que se va a tratar/regenerar puede comprender un convertidor catalítico de estilo panel que incluye una pluralidad de canales con conformación de panel en los que al menos una porción de los canales con conformación de panel está bloqueada o cegada antes del tratamiento/la regeneración.

20 Antes de la etapa de impregnación con al menos un catalizador de retirada de NO_x, se puede realizar una etapa de secar al menos parcialmente el convertidor catalítico (p. ej., después de tener al menos una porción de la acumulación de hierro retirada según las realizaciones divulgadas en la presente memoria).

25 El secado se puede efectuar mediante cualquier medio adecuado. Preferiblemente, el convertidor catalítico se seca al aire. Más preferiblemente, el convertidor catalítico se seca al hacer pasar aire por las superficies del convertidor catalítico. El aire que se usa para el secado está preferiblemente a una temperatura de 20°C a 700°C, más preferiblemente de 100°C a 300°C.

30 Una vez que el convertidor catalítico está secado al menos parcialmente, el convertidor catalítico se puede impregnar con al menos un catalizador de retirada de NO_x. Esta impregnación se puede usar para devolver el convertidor catalítico a su actividad de retirada de NO_x previa o para mejorar la actividad de retirada de NO_x desde cualquier condición de referencia (p. ej., un nivel de actividad de retirada de NO_x previo a la regeneración). A modo de ejemplo, el nivel de actividad de retirada de NO_x previo a la regeneración puede comprender un nivel de actividad de retirada de NO_x exhibido por el convertidor catalítico cuando está nuevo (p. ej., antes de estar en funcionamiento en una central eléctrica). Alternativamente, el nivel de actividad de retirada de NO_x previo a la regeneración puede comprender un nivel de actividad de retirada de NO_x exhibido por el convertidor catalítico durante cualquier período de tiempo de funcionamiento en un procedimiento de combustión.

35 El convertidor catalítico se puede impregnar con uno o más metales catalíticos de reducción de NO_x seleccionados del grupo que consiste en metales de los Grupos 4, 5 y 6. Sin embargo, se debe apuntar que los productos químicos usados para la impregnación son precursores del catalizador de reducción de NO_x real. Esto es, un tratamiento térmico posterior in situ o durante el arranque del sistema de SCR oxida los metales y los une químicamente al sustrato. En una realización, el convertidor catalítico se impregna con vanadio o volframio de modo que el componente activo esté soportado sobre o embebido en el convertidor catalítico como se entiende generalmente en la técnica. Sin embargo, según se apunta anteriormente, solamente durante el procedimiento de producción inicial del convertidor catalítico es típicamente cuando el vanadio y el volframio se embebe en o se distribuye homogéneamente a través del sustrato, puesto que se añade a la masa de sustrato antes del procedimiento de extrusión y calcinación. Durante un procedimiento de impregnación, el vanadio o el volframio están soportados sobre el sustrato.

40 Como un ejemplo de impregnación del convertidor catalítico con vanadio, el convertidor catalítico se puede remojar en una solución acuosa preparada al disolver un compuesto de vanadio (p. ej., oxalato de vanadio, metavanadato amónico o sulfato de vanadilo) en agua, un ácido orgánico o una solución de amina. Como un ejemplo, un catalizador tratado se pone en una solución de oxalato de vanadio que contiene de 0,1% en peso a 10% en peso de vanadio durante un período de 1 minuto a 60 minutos, preferiblemente de 2 minutos a 20 minutos. Después de la impregnación con vanadio, el convertidor catalítico se trata térmicamente en un horno de secado a una temperatura final de al menos 100°C, preferiblemente al menos 150°C. En una realización, el convertidor catalítico impregnado

(p. ej., un convertidor catalítico regenerado) contiene de aproximadamente 0,3% en peso a aproximadamente 3% en peso de V_2O_5 , basado en el peso total del convertidor catalítico impregnado sin el sustrato metálico. Preferiblemente, el convertidor catalítico se trata térmicamente en un horno de calcinación para convertir el compuesto de vanadio en su forma de óxido catalíticamente útil, V_2O_5 , preferiblemente al menos 300°C, más preferiblemente 425°C. El calentamiento por encima de 450°C puede provocar que la estructura del dióxido de titanio cambie hasta la estructura cristalina de rutilo no deseable. La cantidad real de vanadio recogida por el convertidor catalítico en el procedimiento de impregnación se mide mediante espectroscopía de fluorescencia de rayos X.

Como un ejemplo de impregnación del convertidor catalítico con volframio, el convertidor catalítico se puede remojar en una solución acuosa preparada al disolver un compuesto de volframio (p. ej., paravolframato amónico o cloruro de volframio) en agua, ácido clorhídrico, una solución de amina o un ácido orgánico. En ciertas realizaciones, el volframio se impregna en combinación con vanadio. Esto se puede efectuar en una sola etapa o en etapas separadas.

Como un ejemplo de impregnación con volframio y vanadio, formas químicamente compatibles de volframio y vanadio, tales como metavanadato amónico y paravolframato amónico, se combinan en una sola solución que contiene de 2 a 100 g/l de vanadio en la solución de vanadato amónico (medido como V_2O_5) y de 5 a 65 g/l de volframio en la solución de paravolframato amónico (medido como WO_3). Un catalizador tratado se expone a esta solución que contiene metal de base durante un período de 1 segundo a 60 minutos, preferiblemente de 2 segundos a 2 minutos, y a continuación se trata térmicamente en un horno de secado hasta una temperatura final de al menos 100°C, preferiblemente al menos 150°C. Preferiblemente, el convertidor catalítico se trata térmicamente en un horno de calcinación para convertir los compuestos de vanadio y volframio en su forma de óxido catalíticamente útil, V_2O_5 y WO_3 , preferiblemente al menos 300°C, más preferiblemente 425°C. El calentamiento por encima de 450°C puede provocar que la estructura cristalina de dióxido de titanio cambie hasta la estructura cristalina de rutilo no deseable. Después del tratamiento térmico y las calcinaciones, las concentraciones de vanadio y volframio se miden mediante espectroscopía de fluorescencia de rayos X. Las concentraciones deseables de estos metales pueden variar de 0,3% en peso a 10% en peso de pentóxido de vanadio y de 2% en peso a 8% en peso de trióxido de volframio, basado en el peso total del sustrato o convertidor catalítico impregnado.

Ejemplos

La presente divulgación se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, que de ningún modo deben considerarse limitativos. Esto es, los métodos y resultados específicos descritos en los siguientes ejemplos son meramente ilustrativos, y no limitativos.

El ácido ascórbico (AA) es un agente reductor conocido bajo una condición ácida. El objetivo del estudio descrito posteriormente era evaluar si el ácido ascórbico (p. ej., la sal sódica de ácido ascórbico) es capaz de impedir la oxidación no deseable de hierro bajo una condición alcalina.

Parámetros:

La Tabla 1 proporciona una visión general de los parámetros analizados durante este estudio.

Tabla 1: Parámetros de análisis

Parámetro	Método	Límite/intervalo de detección
Apariencia	Visual	NA
pH	pH-Metro Accumet Basic de FISHER SCIENTIFIC	0 a 14
Potencial de oxidación-reducción	OAKTON, ORP testr 10	-999 mV a 1.000 mV
Análisis de la composición del catalizador	Analizador de fluorescencia de rayos X	NA

Diseño experimental

Prueba previa:

Se efectuó un estudio inicial para determinar si el ascorbato sódico prevenía la oxidación de hierro bajo una condición alcalina.

Prueba 1

La prueba se efectuó según las siguientes etapas numeradas:

1. Se prepararon 500 ml de FeCl_3 1.000 ppm (0,1%) en un vaso de precipitados de 500 ml. El pH era 2,64, el ORP era 640 mV y el contenido dentro del vaso de precipitados era de color amarillo según se muestra en la Figura 1 (Véase el número de referencia 10). A continuación, se vertieron 100 ml de esta solución a un vaso de precipitados de 150 ml.
- 5 2. Se añadieron al vaso de precipitados 0,2 g de ácido ascórbico ("AA"). El pH era 2,27, el ORP era 250 mV y el color del contenido se volvía transparente.
3. A continuación, se añadieron al vaso de precipitados aproximadamente 50 ml de NaOH 0,1 N. El pH se incrementaba hasta 8,04, el ORP era 350 mV y el contenido del vaso de precipitados se volvía de color morado.
- 10 4. 30 ml de líquido vertidos debido a que el tamaño del vaso de precipitados era 150 ml.
5. Se añadieron 20 ml de NaOH 5 N a aproximadamente 120 ml de la solución anterior (procedente de la etapa 4). El pH se incrementaba hasta 13,09, el ORP era 780 mV y el color era verde oscuro.

Véase el número de referencia 20 en la Figura 1. La concentración de NaOH resultante era aproximadamente 3% en peso y no se observaba acumulación o formación de flóculos. La falta de formación de flóculos indica que el AA mantiene el hierro como hierro²⁺ disuelto en la solución.

- 15 6. Se obtuvieron 50 ml de la solución formada en la etapa 5 y se combinaron con 10 ml de NaOH 5 N. El pH era ~14 y el color se volvía marrón. Véase el número de referencia 30 en la Figura 1. La concentración de NaOH resultante era aproximadamente 5% en peso. No se observaba acumulación o formación de flóculos. La falta de formación de flóculos indica que el AA mantiene el hierro como hierro²⁺ disuelto en la solución.
- 20 7. Se añadió aproximadamente 1 ml de H_2O_2 a 10 ml de solución obtenida de las etapas 5 y 6, respectivamente. En cada caso, se empezaban a formar depósitos pardos/naranjas a lo largo de una pocas horas y sedimentaban. El H_2O_2 oxidaba lentamente el hierro²⁺ hasta hierro³⁺ y precipitaba $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Prueba 2

25 La solución de FeCl_3 , así como las soluciones listadas bajo las etapas 5 y 6 anteriores, se examinaron después de un período de reposo de 80 h. Según se muestra en la Figura 2, la solución 10 de FeCl_3 cambiaba de transparente/amarilla a turbia/naranja. Este cambio de color se puede atribuir a que el oxígeno del aire oxida lentamente hierro²⁺ en hierro³⁺ y precipitaba $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

30 La solución bajo la etapa 5 permanecía transparente pero el color cambiaba de verde oscuro a pardo. Una pequeña cantidad de sólidos era visible en el fondo del vaso de precipitados. Una fase de transición era visible entre la solución transparente y los sólidos, lo que parecía indicar que una porción de los sólidos está volviendo a la solución (redisolución).

35 La solución bajo la etapa 6 permanecía transparente, pero el color cambiaba de pardo a naranja. Una pequeña cantidad de sólidos era visible en el fondo del vaso de precipitados. Una fase de transición era visible entre la solución transparente y los sólidos, lo que parecía indicar que una porción de los sólidos está volviendo a la solución (redisolución).

Prueba 3: Prueba de rejuvenecimiento del catalizador

40 Las Tablas 2 y 3 posteriores muestran las pruebas de rejuvenecimiento del catalizador efectuadas sobre catalizadores que contienen hierro para determinar si el ascorbato sódico puede mejorar la calidad del catalizador en comparación con un procedimiento de limpieza sin ascorbato sódico. Los catalizadores usados son de una conformación de panal. En las siguientes Tablas, el término "Cascada" significa que la muestra se sometía a tres (3) remojos (que duraba cada uno 30 minutos) en agua desionizada fresca.

ES 2 656 329 T3

Tabla 2: Detalles de la prueba para el catalizador 'A'

Ensayo N°	Régimen de tratamiento
N/A	Catalizador desactivado
1	0,3% H ₂ SO ₄ /0,3% AA 50°C 2 h 1 % NaOH 50°C 1 h 2% NaOH Ultrasonidos 40°C 1 h 0,3% H ₂ SO ₄ ; Temperatura ambiente; 1 h 0,3% H ₂ SO ₃ /0,3% AA 50°C 1 h Cascada
2	0,3% H ₂ SO ₄ /0,3% AA 50°C 2 h 1 % NaOH/0,3% AA 50°C 1 h 2% NaOH Ultrasonidos /0,3% VC 40°C 1 h 0,3% H ₂ SO ₄ ; Temperatura ambiente; 1 h Cascada
3	5% NaOH 65°C 1 h 5% NaOH Ultrasonidos 40°C 1 h 0,3% H ₂ SO ₄ ; Temperatura ambiente; 2 h Cascada
4	5% NaOH/0,3% AA 65°C 1 h 5% NaOH/0,3% AA Ultrasonidos 40°C 1 h 0,3% H ₂ SO ₄ ; Temperatura ambiente; 2 h Cascada
5	1 % NaOH/0,3% AA 50°C 1 h 2% NaOH Ultrasonidos /0,3% VC 40°C 1 h 0,3% H ₂ SO ₄ ; Temperatura ambiente; 1 h Cascada
6	0,3% H ₂ SO ₄ /0,3% AA 50°C 2 h 5% NaOH 65°C 1 h 5% NaOH Ultrasonidos 40°C 1 h 0,3% H ₂ SO ₄ ; Temperatura ambiente; 2 h 0,3% H ₂ SO ₄ /0,3% AA 50°C 1 h Cascada

Ensayo N°	Régimen de tratamiento
N/A	Catalizador desactivado
7	0,3% H ₂ SO ₄ /0,3% AA 50°C 2 h 5% NaOH/0,3% AA 65°C 1 h 5% NaOH/0,3% AA Ultrasonidos 40°C 1 h 0,3% H ₂ SO ₄ ; Temperatura ambiente; 2 h Cascada
8	0,3% H ₂ SO ₄ /0,3% AA 50°C 2 h 5% NaOH 65°C 1 h 5% NaOH Ultrasonidos 40°C 1 h 0,3% H ₂ SO ₄ ; Temperatura ambiente; 2 h Cascada

5 Los Ensayos 1 y 2 eran los ensayos de rejuvenecimiento iniciales que usan una primera etapa de retirada de hierro (0,3% H₂SO₄/0,3% AA a 50°C durante 2 h) seguido por etapas de tratamiento cáustico con hidróxido sódico. El Ensayo 1 incluye una segunda etapa de retirada de hierro mientras que esta se omitía en el Ensayo 2. En cambio, se añadió VC a la etapa cáustica que formaba ascorbato sódico.

Los datos de XRF de la Tabla 3 ilustran que el contenido de hierro del catalizador procedente de los Ensayos 1 y 2 es menor que en el catalizador desactivado. Sin embargo, el Ensayo 1 era ligeramente más eficaz:

Catalizador desactivado: Fe₂O₃ superficial 2,15%, Fe₂O₃ en masa 1,24%

Ensayo 1 : Fe₂O₃ superficial 0,54%, Fe₂O₃ en masa 0,46%

Ensayo 2: Fe₂O₃ superficial 0,69%, Fe₂O₃ en masa 0,58%

10 Sin embargo, también se apreciaba que este catalizador desactivado tenía una capa de cegado superficial extrema que consistía en sílice - representada por el SiO₂ - y aluminio - representado por el Al₂O₃ en la tabla de datos de XRF para el catalizador desactivado. Los valores superficiales para SiO₂ era 17,95% y para Al₂O₃ era 4,45%. El catalizador rejuvenecido de los Ensayos 1 y 2 tenía una capa de cegado de 9,53% y 8,47% de SiO₂, respectivamente, y 2,60% y 2,17% de Al₂O₃, respectivamente. La capa cegadora también reduce el comportamiento de un catalizador y protege de venenos, incluyendo hierro. Por consiguiente, preferiblemente, la capa de cegado
15 también se debe retirar durante el procedimiento de rejuvenecimiento.

Los Ensayos 3 y 4 se efectuaron para evaluar si una concentración cáustica elevada era capaz de retirar la capa de cegado en comparación con el Ensayo 5 en el que se aplicaban de nuevo las concentraciones cáusticas inferiores. Los resultados ilustran que un tratamiento cáustico más fuerte facilita una retirada más eficaz de la capa de cegado, pero también ilustran que es necesaria una etapa de retirada de hierro para reducir el contenido de hierro:

Ensayo 3: Fe₂O₃ superficial 1,60%, Fe₂O₃ en masa 1,20%

Ensayo 4: Fe₂O₃ superficial 1,32%, Fe₂O₃ en masa 1,10%

Ensayo 5: Fe₂O₃ superficial 1,46%, Fe₂O₃ en masa 1,18%

20

El Ensayo 6 incluía una etapa anterior y posterior a la retirada de hierro con un tratamiento cáustico fuerte intermedio. El Ensayo 7 era idéntico al Ensayo 6, pero sin la etapa posterior a la retirada de hierro y la adición de VC al tratamiento cáustico. El Ensayo 8 era idéntico al Ensayo 6, pero omite la etapa posterior a la retirada de hierro. Las medidas de Fe₂O₃ obtenidas después de realizar los Ensayos 6-8 eran como sigue:

ES 2 656 329 T3

Ensayo 6: Fe_2O_3 superficial 0,55%, Fe_2O_3 en masa 0,47%

Ensayo 7: Fe_2O_3 superficial 0,64%, Fe_2O_3 en masa 0,57%

Ensayo 8: Fe_2O_3 superficial 0,75%, Fe_2O_3 en masa 0,62%

Estos resultados ilustran que la adición de VC a la etapa cáustica inhibe de hecho la oxidación de hierro²⁺ a hierro³⁺ debido a que el catalizador del Ensayo 7 muestra concentraciones de hierro inferiores que el catalizador del Ensayo 8.

Tabla 3. Resultados de XRF para los Ensayos de rejuvenecimiento del Catalizador 'A'

	Desactivado		Ensayo 1		Ensayo 2		Ensayo 3		Ensayo 4		Ensayo 5		Ensayo 6		Ensayo 7		Ensayo 8	
	Superficie	Masa	Superficie	Masa	Superficie	Masa	Superficie	Masa	Superficie	Masa	Superficie	Masa	Superficie	Masa	Superficie	Masa	Superficie	Masa
SiO ₂	%	17,95	8,00	7,19	8,47	7,24	6,33	7,08	7,47	6,27	7,43	6,15	8,18	6,13	6,91	6,13	7,53	5,99
Al ₂ O ₃	%	4,45	2,06	2,60	2,17	2,06	2,31	2,31	2,76	2,01	2,08	2,01	3,00	1,99	2,49	1,99	2,69	1,96
Fe ₂ O ₃	%	2,15	1,24	0,54	0,69	0,58	1,60	1,20	1,32	1,10	1,18	0,47	0,55	0,57	0,64	0,57	0,75	0,62
TiO ₂	%	64,90	76,49	78,13	79,62	80,31	80,00	80,78	79,85	81,14	79,35	79,44	79,44	81,81	81,29	81,79	80,46	82,13
CaO	%	1,69	2,30	1,84	1,61	2,30	1,70	2,32	1,77	2,33	2,27	2,31	1,83	2,31	1,73	2,33	1,78	2,22
MgO	%	0,40	0,48	0,29	0,26	0,45	0,27	0,46	0,29	0,45	0,45	0,45	0,32	0,45	0,28	0,45	0,31	0,44
BaO	%	0,00	0,20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na ₂ O	%	0,55	0,20	0,05	0,06	0,06	0,04	0,07	0,05	0,08	0,06	0,06	0,05	0,06	0,04	0,05	0,04	0,05
K ₂ O	%	0,12	0,09	0,03	0,02	0,04	0,02	0,04	0,02	0,04	0,04	0,04	0,02	0,04	0,02	0,04	0,02	0,04
SO ₃	%	0,34	0,30	0,43	0,49	0,49	0,70	0,62	0,47	0,49	0,47	0,55	0,55	0,69	0,58	0,69	0,63	0,73
P ₂ O ₅	%	0,09	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02
V ₂ O ₅	%	0,40	0,34	0,15	0,14	0,17	0,14	0,16	0,14	0,16	0,16	0,13	0,13	0,17	0,15	0,17	0,14	0,16
WO ₃	%	6,51	7,95	6,18	6,25	6,27	5,92	5,84	5,66	5,78	6,35	5,76	5,76	5,65	5,70	5,65	5,49	5,63
MoO ₃	%	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
As	ppm	1300	500	600	600	0	400	0	400	0	600	0	300	0	400	0	300	0
Cr ₂ O ₃	%	0,05	0,02	0,00	0,02	0,01	0,03	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01

ES 2 656 329 T3

Basándose en los hallazgos para el Catalizador 'A', otro catalizador que contiene hierro - el Catalizador 'B' - se trató usando la misma receta de rejuvenecimiento que se describe en los Ensayos 6 y 7 a partir del Catalizador 'A'

Tabla 4: Detalles de la prueba para el catalizador 'B'

Ensayo N°	Tratamiento
N/A	Desactivado
9	5% NaOH 60°C 2 h 5% NaOH Ultrasonidos 45°C 1 h 0,3% H ₂ SO ₄ ; 40°C; 2 h 0,3% H ₂ SO ₄ /0,3% AA 50°C 2 h Cascada
10	0,3% H ₂ SO ₄ /0,3% AA 50°C 2 h 5% NaOH/0,3% AA 60°C 2 h 5% NaOH/0,3% AA US 45°C 1 h 0,3% H ₂ SO ₄ 40°C 2h Cascada

Tabla 5. Resultados de XRF para los Ensayos de rejuvenecimiento del Catalizador 'B'

		Desactivado	Desactivado	Ensayo 9		Ensayo 10	
		Superficie	Masa	Superficie	Masa	Superficie	Masa
SiO ₂	%	17,36	3,54	3,12	2,56	2,65	2,51
Al ₂ O ₃	%	6,58	1,06	1,29	0,80	0,74	0,78
Fe ₂ O ₃	%	5,88	1,58	0,68	0,27	0,37	0,23
TiO ₂	%	61,70	83,55	86,65	87,83	88,27	88,22
CaO	%	1,01	1,33	1,07	1,26	1,01	1,22
MgO	%	0,36	0,10	0,11	0,09	0,06	0,10
BaO	%	0,00	0,17	0,00	0,00	0,00	0,00
Na ₂ O	%	0,00	0,04	0,01	0,03	0,00	0,02
K ₂ O	%	0,02	0,02	0,01	0,01	0,00	0,01
SO ₃	%	0,44	0,61	0,71	0,99	0,66	0,83
P ₂ O ₅	%	0,22	0,05	0,02	0,03	0,02	0,02
V ₂ O ₅	%	0,14	0,23	0,13	0,18	0,15	0,18
WO ₃	%	5,36	7,18	5,73	5,74	5,72	5,70
MoO ₃	%	0,21	0,23	0,08	0,06	0,09	0,05
As	ppm	1000	500	400	0	0	0
Cr ₂ O ₃	%	0,07	0,02	0,03	0,01	0,00	0,01

Según se ilustra mediante los datos de la Tabla 5, el régimen de tratamiento del catalizador en el que se usaba la solución cáustica que contenía ácido ascórbico (AA) proporcionaba una concentración de hierro notablemente baja tanto sobre la superficie como en masa.

Catalizador desactivado: Fe_2O_3 superficial 5,88%, Fe_2O_3 en masa 1,58%

Ensayo 9: Fe_2O_3 superficial 0,68%, Fe_2O_3 en masa 0,27%

Ensayo 10: Fe_2O_3 superficial 0,37%, Fe_2O_3 en masa 0,23%

- 5 Para confirmar adicionalmente los beneficios asociados con métodos en los que se lleva ácido ascórbico a través de las etapas de NaOH, se realizó un ensayo adicional (es decir, el Ensayo 11) para proporcionar una comparación con los resultados conseguidos en el Ensayo 10. Esto es, el régimen de tratamiento usado en el Ensayo 11 era idéntico al del Ensayo 10 con las excepciones de que (i) no se incluía ácido ascórbico en las etapas de tratamiento con NaOH en el Ensayo 11 y el régimen de tratamiento del Ensayo 11 incluía una etapa posterior a la retirada de hierro (es decir, 0,3% H_2SO_4 /0,3% AA; 50°C; 2 h). Véase la Tabla 6.

Tabla 6 Detalles de prueba para el Catalizador 'B'

Ensayo n°	Tratamiento
10	0,3% H_2SO_4 /0,3% AA 50°C 2 h 5% NaOH/0,3% AA 60°C 2 h 5% NaOH/0,3% AA Ultrasonidos; 45°C 1 h 0,3% H_2SO_4 40°C 2 h Cascada
11	0,3% H_2SO_4 /0,3% AA; 50°C; 2 h 5% NaOH; 60°C; 2 h 5% NaOH; Ultrasonidos; 45°C; 1 h 0,3% H_2SO_4 ; 40°C; 2 h 0,3% H_2SO_4 /0,3% AA; 50°C; 2 h Cascada

Tabla 7. Resultados de XRF para los Ensayos de rejuvenecimiento del Catalizador 'B' Pruebas 10 y 11

		Desactivado	Desactivado	Ensayo 10		Ensayo 11	
		Superficie	Masa	Superficie	Masa	Superficie	Masa
SiO ₂	%	17,36	3,54	2,65	2,51	3,69	2,89
Al ₂ O ₃	%	6,58	1,06	0,74	0,78	1,36	0,88
Fe ₂ O ₃	%	5,88	1,58	0,37	0,23	0,38	0,20
TiO ₂	%	61,70	83,55	88,27	88,22	86,51	87,66
CaO	%	1,01	1,33	1,01	1,22	1,12	1,37
MgO	%	0,36	0,10	0,06	0,10	0,12	0,08
BaO	%	0,00	0,17	0,00	0,00	0,00	0,00
Na ₂ O	%	0,00	0,04	0,00	0,02	0,00	0,07
K ₂ O	%	0,02	0,02	0,00	0,01	0,01	0,01
SO ₃	%	0,44	0,61	0,66	0,83	0,59	0,64
P ₂ O ₅	%	0,22	0,05	0,02	0,02	0,02	0,03
V ₂ O ₅	%	0,14	0,23	0,15	0,18	0,15	0,13
WO ₃	%	5,36	7,18	5,72	5,70	5,68	5,95
MoO ₃	%	0,21	0,23	0,09	0,05	0,11	0,07
As	ppm	1000	500	0	0	500	0
Cr ₂ O ₃	%	0,07	0,02	0,00	0,01	0,00	0,01

5 Según se ilustra mediante los datos de la Tabla 7, el régimen de tratamiento del catalizador (es decir, el Ensayo 10) en el que se usaba la solución cáustica que contenía ácido ascórbico (AA) proporcionaba una concentración de hierro casi idéntica tanto sobre la superficie como en masa a pesar de no incluir una etapa posterior a la retirada de hierro (es decir, 0,3% H₂SO₄/0,3% AA; 50°C; 2 h).

Catalizador desactivado: Fe₂O₃ superficial 5,88%, Fe₂O₃ en masa 1,58%

Ensayo 10: Fe₂O₃ superficial 0,37%, Fe₂O₃ en masa 0,23%

Ensayo 11: Fe₂O₃ superficial 0,38%, Fe₂O₃ en masa 0,20%

Conclusión

10 El ascorbato sódico puede inhibir la oxidación de hierro²⁺ hasta hierro³⁺. Esto permite la omisión de la etapa posterior a la retirada de hierro mientras que produce un catalizador con menor contenido de hierro en comparación con el catalizador desactivado y un contenido de hierro incluso menor que un catalizador tratado con las etapas anterior y posterior a la retirada de hierro.

La divulgación precedente proporciona realizaciones ilustrativas de la invención y no pretende ser limitativa. Según se entiende por los expertos en la técnica, la invención general está definida por las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un método para retirar hierro de un convertidor catalítico que tiene una acumulación de uno o más compuestos féreos, que comprende:
- 5 (i) tratar el convertidor catalítico con una solución acuosa alcalina, dicha solución acuosa alcalina comprende un antioxidante,
- 10 en donde el antioxidante comprende fenoles sustituidos, hidroquinonas, catecoles, mercaptocompuestos alifáticos, mercaptocompuestos aralifáticos, mercaptocompuestos aromáticos, ditiocarbonatos, ácidos hidroxicarboxílicos, enodios, fosfitos, fosfonatos o combinaciones de los mismos, y se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en ácido ascórbico, sales minerales de ascorbato, ascorbato amónico y combinaciones de los mismos, y
- 15 en donde la solución acuosa alcalina comprende de 0,05 a 5,00% en peso de dicho antioxidante, y es preferiblemente de 0,1 a 2,0% en peso de dicho antioxidante, y más preferiblemente de 0,1 a 2,0% en peso de dicho antioxidante, y aún más preferiblemente de 0,1 a 1,0% en peso de dicho antioxidante, y
- 15 en donde las especies químicas empleadas para conferir alcalinidad a la solución acuosa alcalina incluyen bases inorgánicas seleccionadas de hidróxidos de metales alcalinos e hidróxidos de metales alcalinotérreos; y
- (ii) retirar al menos una porción de los uno o más compuestos féreos acumulados sobre el convertidor catalítico.
- 20 2. El método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además las etapas de:
- (iii) lavar el convertidor catalítico con agua o una solución acuosa;
- (iv) secar al menos parcialmente el convertidor catalítico; y
- (v) impregnar el convertidor catalítico con al menos un catalizador de retirada de NO_x con metales activos catalíticos para proporcionar un convertidor catalítico regenerado.
- 25 3. El método según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el antioxidante comprende ascorbato sódico.
4. El método según una de las reivindicaciones precedentes, en el que la solución acuosa alcalina tiene un pH de 7 a 14, y es preferiblemente de 8 a 14.
- 30 5. El método según una de las reivindicaciones precedentes, que comprende además una etapa de tratamiento del convertidor catalítico con una solución acuosa ácida, y preferiblemente en donde el convertidor catalítico se trata con la solución acuosa ácida antes de la etapa de tratamiento del convertidor catalítico con una solución acuosa alcalina.
6. El método según la reivindicación 5, en el que la solución acuosa ácida comprende un antioxidante, tal como fenoles sustituidos, hidroquinonas, catecoles, mercaptocompuestos alifáticos, mercaptocompuestos aralifáticos, mercaptocompuestos aromáticos, ditiocarbonatos, ácidos hidroxicarboxílicos, enodios, fosfitos, fosfonatos o combinaciones de los mismos
- 35 7. El método según la reivindicación 6, en el que el antioxidante se selecciona del grupo que consiste en ácido ascórbico, sales minerales de ascorbato, ascorbato amónico y combinaciones de los mismos.
8. El método según la reivindicación 5, en el que la solución acuosa ácida comprende una sal reactiva ácida basada en amonio, tal como cloruro amónico, fluoruro amónico, nitrato amónico, sulfato amónico y combinaciones de los mismos, y un antioxidante.
- 40 9. El método según la reivindicación 1, en el que la etapa de tratamiento del convertidor catalítico con una solución acuosa alcalina se realiza a una temperatura entre 10-80°C.
10. El método según la reivindicación 1, en el que la etapa de tratamiento del convertidor catalítico con una solución acuosa alcalina comprende además al menos uno de mover el convertidor catalítico dentro de la solución acuosa alcalina, agitar la solución acuosa alcalina y recircular la solución acuosa alcalina.
- 45 11. El método según la reivindicación 1, en el que la etapa de tratamiento del convertidor catalítico con una solución acuosa alcalina comprende además someter a la solución acuosa alcalina a un tratamiento ultrasónico durante al menos una porción del tiempo en el que el convertidor catalítico está al menos parcialmente sumergido en la solución acuosa alcalina.

12. El método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además una etapa de limpieza previa al tratamiento antes de la etapa de tratamiento del convertidor catalítico con una solución acuosa alcalina, comprendiendo dicha etapa de limpieza previa al tratamiento retirar físicamente directamente o indirectamente al menos una porción de cualquier polvo o ceniza volante que esté sobre el convertidor catalítico.
- 5 13. El método según la reivindicación 12, en el que dicha etapa de limpieza previa al tratamiento comprende pulverizar el convertidor catalítico con un fluido, raspar el polvo o las cenizas volantes del convertidor catalítico, someter al convertidor catalítico a un tratamiento ultrasónico, someter al convertidor catalítico a una técnica de chorreo, o combinaciones de los mismos.
- 10 14. El método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el convertidor catalítico comprende un catalizador de DeNO_x, tal como un catalizador de SCR.

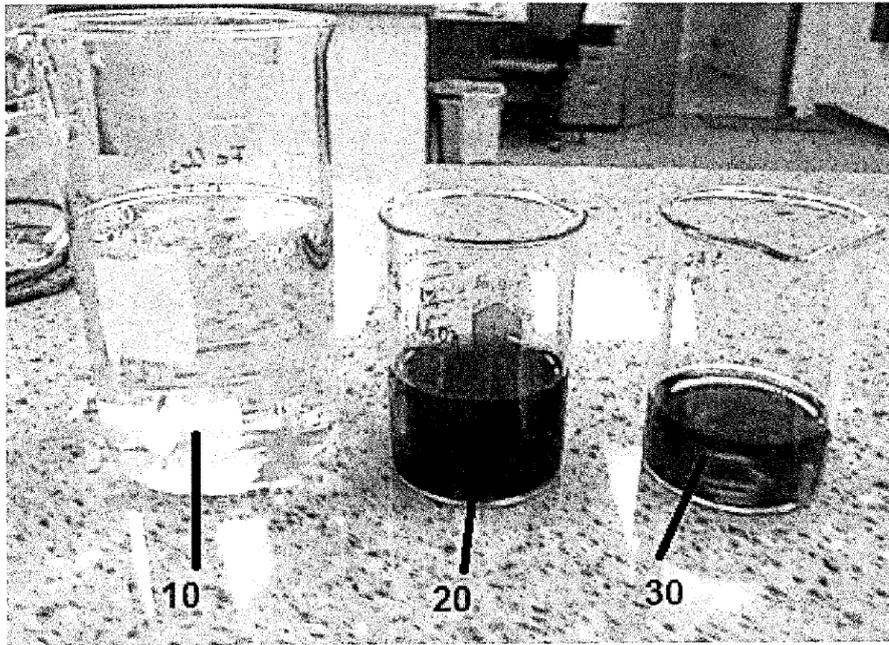


Figura 1

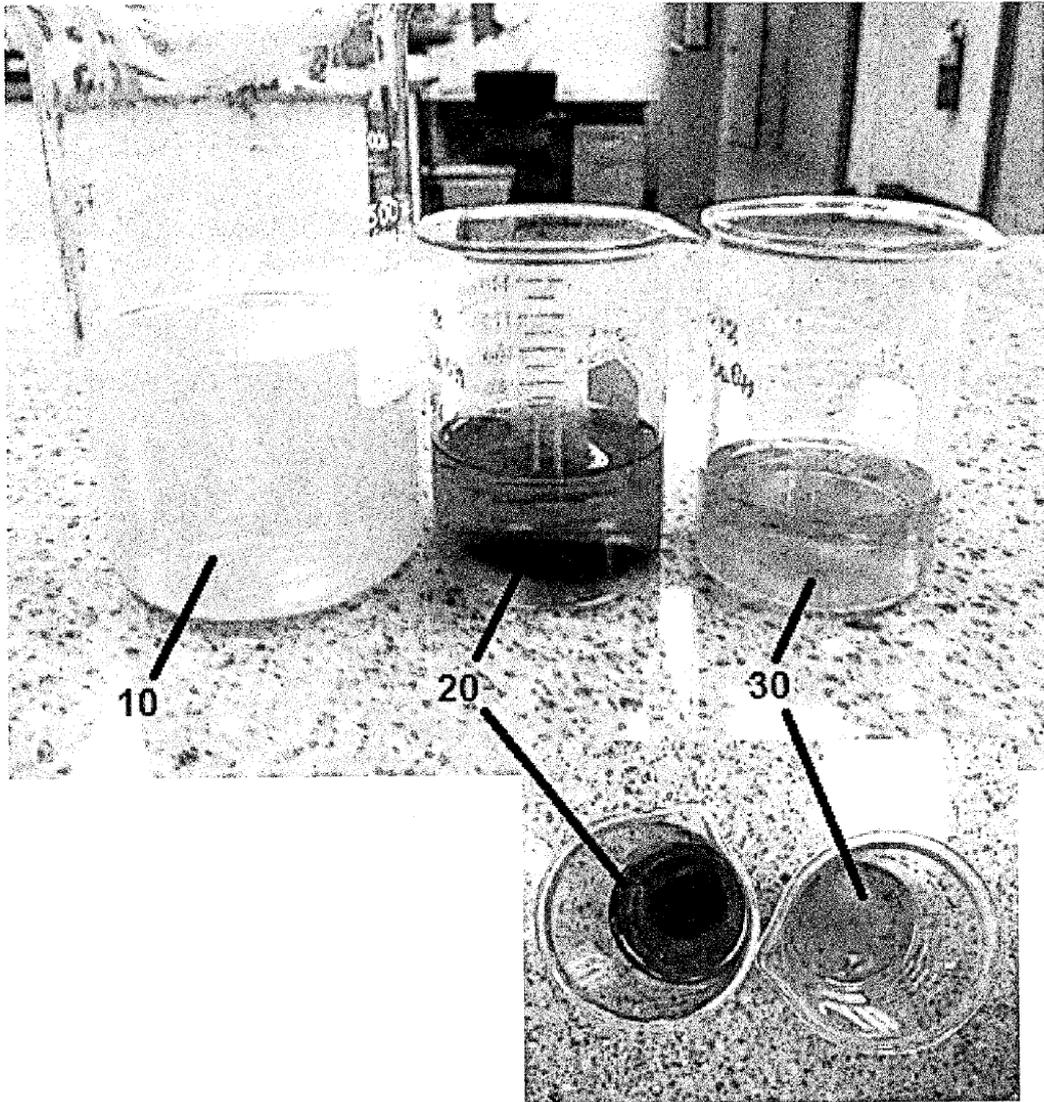


Figura 2