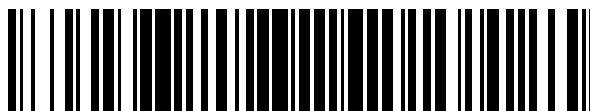


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 660 489**

51 Int. Cl.:

**B01D 53/83** (2006.01)  
**B01D 53/86** (2006.01)  
**B01J 8/04** (2006.01)  
**B01D 53/88** (2006.01)  
**C05C 5/00** (2006.01)  
**C05D 9/00** (2006.01)  
**F23J 15/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.03.2014 PCT/US2014/029570**  
87 Fecha y número de publicación internacional: **18.09.2014 WO14144954**  
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.03.2014 E 14765602 (9)**  
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.11.2017 EP 2969138**

54 Título: **Limpieza de gas de chimenea**

30 Prioridad:

**15.03.2013 US 201313841339**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**22.03.2018**

73 Titular/es:

**3D CLEAN COAL EMISSIONS STACK, LLC  
(100.0%)  
240 North Liberty Street  
Powell, Ohio 43065, US**

72 Inventor/es:

**DAVIDSON, JAMES GARY**

74 Agente/Representante:

**MILTENYI, Peter**

ES 2 660 489 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

Limpieza de gas de chimenea

**Solicitudes relacionadas**

5 Esta solicitud es una solicitud internacional de la solicitud de patente estadounidense n.º 13/841.339, presentada el 15 de marzo de 2013.

**Antecedentes y sumario**

10 Esta invención se refiere a la limpieza de gases de chimenea tales como los procedentes de centrales térmicas de carbón, de centrales de calefacción con quemado de gas natural o propano o de hornos de cemento. Los gases de chimenea expulsados desde cada una de tales instalaciones están controlados por reglamentos medioambientales. Tales reglamentos requieren la disminución de monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), óxido de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), óxido de azufre (SO<sub>x</sub>), así como halógenos, tales como cloruro y fluoruros, y metales traza particularmente, mercurio, plomo y cinc.

15 Se han propuesto diversos métodos y aparatos para disminuir estos contaminantes en gases de chimenea. En particular, se ha propuesto una variedad de métodos para reducir contaminantes liberados de gas de chimenea de carbón. Un método de limpieza de gas de chimenea de carbón es el uso de lavadores químicos que inyectan un líquido o una suspensión en una corriente de gas que lava diversos contaminantes, tales como con compuestos ácidos, de la corriente de gas de chimenea. Otro tipo de limpieza es el uso de un quemador de gases de escape que quema materiales volátiles y otros compuestos combustibles, reduciendo la contaminación en el gas de chimenea.

20 Específicamente, se ha propuesto que los gases de chimenea pueden mezclarse con amoníaco o urea y después hacerse pasar a través de un catalizador en el que el amoníaco reacciona selectivamente con los óxidos nitrosos para formar gas nitrógeno en vapor de agua, o la combustión de un combustible fósil que contiene azufre en presencia de un carbonato de calcio o carbonato de magnesio para formar sulfato de calcio o sulfato de magnesio. Véanse las patentes estadounidenses n.ºs 8.181.451; 6.706.246; 5.525.317; 5.237.939; 4.185.080 y 4.051.225. También se ha propuesto reducir nitrógeno en gas de chimenea haciendo pasar el gas de chimenea a través de un intercambiador de calor que tiene un catalizador de SCR. Véase la patente estadounidense n.º 5.918.555. Se ha propuesto la reducción del contenido de óxido de azufre en gases de chimenea que implica la oxidación catalizada para dar trióxido de azufre en presencia de un absorbente o combustión de combustible que contiene azufre en una zona de combustión cargada con una suspensión en disolución de ácido sulfúrico. Véanse las patentes estadounidenses n.ºs 5.540.755; 4.649.034; 4.284.015 y 4.185.080. Se ha propuesto convertir de manera catalítica hidrocarburos sin quemar y monóxido de carbono en dióxido de carbono y reducir óxidos de nitrógeno para dar nitrógeno tras la combustión de combustibles fósiles al tiempo que se absorbe óxido de azufre, en el que el material catalítico se combina físicamente sobre un polvo seco de una matriz adsorbente seleccionada de aluminato de calcio, cemento de aluminato de calcio, titanato de bario y titanato de calcio. Véase la patente estadounidense n.º 4.483.259. También se ha propuesto hacer pasar los gases de chimenea a través de un lecho de catalizador de una combinación de metales activos sobre la superficie que puede reducir o convertir óxidos de azufre, monóxido de carbono e hidrocarburos en compuestos inertes tales como dióxido de carbono, agua y nitrógeno. Véase la patente estadounidense n.º 7.399.458. También se han reducido los niveles de mercurio en gases de chimenea procedentes de la combustión de carbón introduciendo una composición sorbente en la corriente de gas en una zona en la que la temperatura es mayor de 500°C y en el que la composición sorbente comprende una cantidad eficaz de sal de nitrato y/o una sal de nitrito. Véanse las patentes estadounidenses n.ºs 7.468.170 y 7.731.781.

También se han propuesto otros tipos de limpieza de gas de chimenea y los conocerán los expertos en la técnica. Estas propuestas anteriores tienen varios inconvenientes. Muchas requieren la adición de otro gas o líquido tal como amoníaco, ácido sulfúrico, o la presencia de un catalizador de metal activo.

45 Un problema particular sin resolver por la tecnología actual son los contaminantes gaseosos de carbono que no pueden reducirse mediante lavado químico, combustión o captura. Se ha propuesto capturar el carbono en forma de dióxido de carbono, comprimir el dióxido de carbono y almacenarlo en una formación geológica. Se ha propuesto zeolita, entre otros materiales, para absorber dióxido de carbono y, tras secuestrar el dióxido de carbono, entonces regenerar el material de zeolita. Véase "Carbon Dioxide Capture Using a Zeolite Molecular Sieve Sampling System for Isotopic Studies (<sup>13</sup>C and <sup>14</sup>C) of Respiration", Radiocarbon, 47, 441-451 (2005); "Absorbent Materials for Carbon Dioxide Capture from Large Anthropogenic Point Sources", ChemSusChem 2009, 2, 796-854; "NIST Provides Octagonal Window of Opportunity for Carbon Capture", NIST Techbeat, 7 de febrero de 2012. Sin embargo, estos métodos implican el uso de tamaños de partícula grandes de zeolita; por ejemplo, con un tamaño de entre 1/16 y 1/8 pulgadas en condiciones para proporcionar la adsorción de dióxido de carbono y posterior regeneración. Como tales, estos métodos de absorción de dióxido de carbono destacan el problema continuado de eliminar el dióxido de carbono secuestrado.

55 Por tanto, todavía existe una necesidad de un método y aparato para eliminar eficazmente monóxido de carbono, dióxido de carbono, óxidos nitrosos, óxidos de azufre y metales traza, tales como mercurio, de gases de chimenea sin consumir catalizadores caros, sin inyectar gases, líquidos y/o sólidos adicionales en el gas de chimenea, y sin

crear productos de desecho que, en sí mismos, presenten problemas adicionales y coste de eliminación. Esto es una preocupación particular en la limpieza de gases de chimenea procedentes de centrales térmicas de carbón debido a la liberación de compuestos volátiles tales como alquitrán de hulla y otros contaminantes activos junto con dióxido de carbono en el gas de chimenea.

5 En el presente documento se da a conocer un método de limpieza de gases de chimenea que comprende las etapas de:

10 (a) proporcionar en una chimenea adaptada para hacer pasar gases de chimenea a su través un primer lecho de flujo a través catalítico de zeolita de calcio que comprende partículas de zeolita natural que tienen la mayoría un tamaño de entre 44  $\mu\text{m}$  y 64  $\mu\text{m}$  a una temperatura por encima del punto de rocío de entre 125 y 500°F y una presión de entre 3 y 200 psi adaptado para reducir óxidos de carbono en los gases de chimenea;

15 (b) proporcionar en la chimenea adaptada para hacer pasar gases de chimenea colocado adyacente el primer lecho de flujo a través catalítico, un segundo lecho de flujo a través catalítico de una combinación entre el 25 y el 75% de zeolita de sodio y zeolita de calcio que comprende partículas de zeolita de sodio y de calcio natural que tienen la mayoría un tamaño de entre 65  $\mu\text{m}$  y 125  $\mu\text{m}$  a una temperatura por encima del punto de rocío de entre 125 y 500°F y una presión de entre 3 y 200 psi adaptado para reducir óxidos de nitrógeno en los gases de chimenea;

20 (c) proporcionar en la chimenea adaptada para hacer pasar gases de chimenea colocado adyacente al segundo lecho de flujo a través catalítico, un tercer lecho de flujo a través catalítico de zeolita de calcio que comprende partículas de zeolita natural que tienen la mayoría entre 78  $\mu\text{m}$  y 204  $\mu\text{m}$  a una temperatura por encima del punto de rocío de entre 125 y 500°F y una presión de entre 3 y 200 psi adaptado para reducir óxidos de azufre en los gases de chimenea; y

25 (d) hacer pasar gases de chimenea seleccionados del grupo que consiste en compuestos volátiles procedentes de la combustión de carbón o de la combustión de gas natural o de un horno de cemento de manera secuencial a través del primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico que recogen, cada uno, materiales en los lechos catalíticos y proporcionando gas que sale del tercer lecho catalítico con una reducción de al menos el 70% en óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno y óxido de carbono.

El método en el que el gas de chimenea se hace circular de manera secuencial a través del primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico también puede implicar la eliminación del gas de chimenea de al menos el 50% o el 70% de mercurio en todas sus formas.

30 En el presente documento también se da a conocer un método de limpieza de gases de chimenea que comprende las etapas de:

(a) proporcionar en una chimenea adaptada para hacer pasar gases de chimenea a su través un primer lecho de flujo a través catalítico de zeolita de calcio que comprende partículas de zeolita natural que tienen la mayoría un tamaño de entre 44  $\mu\text{m}$  y 64  $\mu\text{m}$  a una temperatura por encima del punto de rocío de entre 125 y 500°F y una presión de entre 3 y 200 psi adaptado para reducir óxidos de carbono en los gases de chimenea;

35 (b) proporcionar en la chimenea adaptada para hacer pasar gases de chimenea colocado adyacente el primer lecho de flujo a través catalítico, un segundo lecho de flujo a través catalítico de una combinación entre el 25 y el 75% de zeolita de sodio y zeolita de calcio que comprende partículas de zeolita de sodio y de calcio natural que tienen la mayoría un tamaño de entre 65  $\mu\text{m}$  y 125  $\mu\text{m}$  a una temperatura por encima del punto de rocío de entre 125 y 500°F y una presión de entre 3 y 200 psi adaptado para reducir óxidos de nitrógeno en los gases de chimenea;

40 (c) proporcionar en la chimenea adaptada para hacer pasar gases de chimenea colocado adyacente al segundo lecho de flujo a través catalítico, un tercer lecho de flujo a través catalítico de zeolita de calcio que comprende partículas de zeolita natural que tienen la mayoría entre 78  $\mu\text{m}$  y 204  $\mu\text{m}$  a una temperatura por encima del punto de rocío de entre 125 y 500°F y una presión de entre 3 y 200 psi adaptado para reducir óxidos de azufre en los gases de chimenea;

45 (d) hacer pasar gases de chimenea seleccionados del grupo que consiste en compuestos volátiles procedentes de la combustión de carbón o de la combustión de gas natural o de un horno de cemento de manera secuencial a través del primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico que recogen, cada uno, materiales en los lechos catalíticos y proporcionando gas que sale del tercer lecho catalítico con una reducción de al menos el 70% en óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno y óxido de carbono; y

50 (e) purgar sólidos y líquidos del primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico haciendo pasar de manera intermitente nitrógeno a través de los lechos para eliminar sólidos y líquidos recogidos a partir de los gases de chimenea por los lechos.

55 De nuevo, el método en el que el gas de chimenea se hace circular de manera secuencial a través del primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico también puede implicar la eliminación del gas de chimenea de al menos el 50% o el 70% de mercurio en todas sus formas.

- 5 En cualquier caso, el método también puede comprender además un cuarto lecho de flujo a través catalítico de zeolita de calcio que comprende partículas de zeolita natural con un tamaño de entre 44  $\mu\text{m}$  y 64  $\mu\text{m}$  colocado en la chimenea antes del primer lecho catalítico con una carga eléctrica en dicho cuarto lecho de flujo a través catalítico. Este lecho es para recoger por separado compuestos de bauxita a partir de los gases de chimenea antes de pasar a través del primer lecho catalítico.
- 10 En cualquier caso, el método también puede implicar que los gases salgan de una chimenea desde el tercer lecho catalítico, tanto si se usa un cuarto lecho de flujo a través catalítico como si no, con una reducción de al menos el 90% o el 95% en compuestos de bauxita, óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno, óxido de mercurio y óxido de carbono en comparación con los gases de chimenea suministrados a través de la chimenea.
- 15 En cualquier caso, el método puede implicar la circulación del gas de chimenea a través del primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico, colocados, cada uno, entre tamices de entre 150 y 250 de malla. Además o alternativamente, el primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico pueden proporcionarse, cada uno, en un disco móvil. El método puede implicar alternativamente al menos dos series de circulaciones secuenciales a través del primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico proporcionadas en paralelo de modo que pueden limpiarse los gases de chimenea mediante el método a través de una serie de lechos mientras que puede limpiarse la otra serie de lechos tal como se describe a continuación.
- 20 El método puede ponerse en práctica alternativamente por separado para reducir monóxido y dióxido de carbono, óxidos de azufre y/o dióxidos de nitrógeno tal como se describe en las reivindicaciones expuestas al final de esta solicitud. Este es el caso particularmente con gas de chimenea de hornos de cemento y otras centrales, que tienden a concentrarse en dióxido de carbono.
- También se da a conocer un método alternativo de limpieza de gases de chimenea que comprende las etapas de:
- 25 (a) proporcionar en una chimenea adaptada para hacer pasar gases de chimenea con menos del 7% de oxígeno a su través un primer lecho de flujo a través catalítico de zeolita de calcio que comprende partículas de zeolita natural a una temperatura por encima del punto de rocío de entre 125 y 500°F y una presión de entre 3 y 200 psi adaptado para reducir óxidos de carbono a partir de los gases de chimenea y aumentar los niveles de oxígeno en el gas de chimenea;
- 30 (b) proporcionar en la chimenea adaptada para hacer pasar gases de chimenea colocado adyacente el primer lecho de flujo a través catalítico, un segundo lecho de flujo a través catalítico de una combinación entre el 25 y el 75% de zeolita de sodio y zeolita de calcio que comprende partículas de zeolita de sodio y de calcio natural a una temperatura por encima del punto de rocío de entre 125 y 500°F y una presión de entre 3 y 200 psi adaptado para reducir óxidos de nitrógeno a partir de los gases de chimenea y aumentar los niveles de oxígeno en el gas de chimenea;
- 35 (c) proporcionar en la chimenea adaptada para hacer pasar gases de chimenea colocado adyacente al segundo lecho de flujo a través catalítico, un tercer lecho de flujo a través catalítico de zeolita de calcio que comprende partículas de zeolita natural a una temperatura por encima del punto de rocío de entre 125 y 500°F y una presión de entre 3 y 200 psi adaptado para reducir óxidos de azufre en los gases de chimenea y aumentar los niveles de oxígeno en el gas de chimenea; y
- 40 (d) hacer pasar gases de chimenea con menos del 7% de oxígeno seleccionados del grupo que consiste en compuestos volátiles procedentes de la combustión de carbón o de la combustión de gas natural o de un horno de cemento de manera secuencial a través del primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico que recogen, cada uno materiales lechos catalíticos y proporcionando gas que sale del tercer lecho catalítico con una reducción de al menos el 70% en óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno y óxido de carbono y más del 15% oxígeno.
- 45 En este método alternativo, los lechos que proporcionan el primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico también pueden implicar la eliminación del gas de chimenea de al menos el 50% o el 70% de mercurio. El oxígeno que sale del tercer lecho catalítico puede hacerse recircular a través de los quemadores para proporcionar combustible para el sistema combustible.
- 50 En cualquier caso, el método alternativo también puede comprender además un cuarto lecho de flujo a través catalítico de zeolita de calcio que comprende partículas de zeolita natural con un tamaño de entre 44  $\mu\text{m}$  y 64  $\mu\text{m}$  colocado en la chimenea antes del primer lecho catalítico con una carga eléctrica en dicho cuarto lecho de flujo a través catalítico para recoger compuestos de bauxita a partir de los gases de chimenea antes de pasar a través del primer lecho catalítico.
- 55 En cualquier caso, el método alternativo también puede implicar que los gases salgan de una chimenea desde el tercer lecho catalítico, tanto si se usa un cuarto flujo catalítico como si no, proporcionando una reducción de al menos el 90% o el 95% en compuestos de bauxita, óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno, óxido de mercurio y óxido de carbono en comparación con los gases de chimenea suministrados a través de la chimenea.

5 En cualquier caso, el método alternativo puede implicar en el que el gas de chimenea se hace circular a través del primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico, colocados, cada uno, entre tamices de entre 150 y 250 de malla. Además o alternativamente, el primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico pueden proporcionarse, cada uno, en un disco móvil. El método puede implicar alternativamente al menos dos series secuenciales a través del primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico proporcionadas en paralelo de modo que puede limpiarse gas de chimenea mediante el método a través de una serie de lechos mientras que puede purgarse otra serie de lechos tal como se describe a continuación.

10 El método alternativo puede ponerse en práctica por separado para reducir monóxido y dióxido de carbono, óxidos de azufre y/o dióxidos de nitrógeno tal como se describe en las reivindicaciones expuestas al final de esta solicitud.

También se da a conocer un aparato para limpiar gases de chimenea que comprende:

(a) un primer lecho de flujo a través catalítico de zeolita de calcio natural con una porosidad de un área de superficie total de no más de 1200 m<sup>2</sup>/g adaptado para reducir óxidos de azufre colocado en una chimenea de escape;

15 (b) un segundo lecho de flujo a través catalítico de una combinación de zeolita de sodio natural y zeolita de calcio natural con una porosidad de un área de superficie total de no más de 1200 m<sup>2</sup>/g adaptado para reducir óxidos de nitrógeno colocado en la chimenea de escape por encima del primer lecho;

(c) un tercer lecho de flujo a través catalítico de zeolita de calcio natural con una porosidad de un área de superficie total de no más de 1200 m<sup>2</sup>/g adaptado para reducir óxidos de carbono y óxidos de mercurio colocado en la chimenea de escape por encima del segundo lecho; y

20 (d) estando la chimenea de escape adaptada para proporcionar un flujo de gas seleccionado del grupo que consiste en compuestos volátiles procedentes de la combustión de carbón o de la combustión de gas natural de manera secuencial a través del primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico que recogen, cada uno, sólidos en los lechos catalíticos y proporcionando gas que sale del tercer lecho catalítico con una reducción de al menos el 70 o el 90% en óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno y óxido de carbono.

25 En el aparato, la combinación de zeolita de sodio natural y zeolita de calcio natural en el segundo lecho catalítico puede ser entre el 25 y el 75%. El aparato que tiene el primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico puede tener proporcionados entre cada lecho discos móviles. Además, el primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico también pueden tener discos móviles de manera que los gases de chimenea en el elemento (d) pueden hacerse pasar de manera continua a través del primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico para proporcionar la recogida de sólidos y/o líquidos mientras que otras partes o lechos de composiciones similares se purgan con nitrógeno para recoger los sólidos y/o líquidos a partir de los lechos. El aparato también puede estar dotado además o de manera alternativa de un primer lecho catalítico, segundo lecho catalítico y tercer lecho catalítico adaptados para purgarse con nitrógeno líquido o gas para recoger los sólidos y/o líquidos a partir de los lechos.

35 El aparato también puede estar dotado de un cuarto lecho de flujo a través catalítico colocado en los gases de escape antes del primer lecho catalítico con una porosidad de un área de superficie total de no más de 1200 m<sup>2</sup>/g adaptado para recoger compuestos de bauxita antes de su paso a través del primer lecho catalítico. Alternativamente, el primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico tienen, cada uno, una porosidad de un área de superficie total de no más de 800 m<sup>2</sup>/g y el cuarto flujo catalítico, si se usa, puede tener una porosidad de un área de superficie total de no más de 800 m<sup>2</sup>/g.

40 En cualquier caso, el aparato también puede proporcionar que los gases salgan de una chimenea desde el tercer lecho catalítico, tanto si se usa un cuarto flujo catalítico como si no, con una reducción de al menos el 90% o el 95% en compuestos de bauxita, óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno, óxido de mercurio y óxido de carbono en comparación con los gases de chimenea suministrados a través de la chimenea. En el caso de hornos de cemento, se centra en la reducción de dióxido de carbono.

45 También se da a conocer en el presente documento un producto fertilizante producido mediante las etapas de:

(a) proporcionar en una chimenea adaptada para hacer pasar gases de chimenea a su través un primer lecho de flujo a través catalítico de zeolita de calcio que comprende partículas de zeolita natural que tienen la mayoría un tamaño de entre 44 μm y 64 μm a una temperatura por encima del punto de rocío de entre 125 y 500°F y una presión de entre 3 y 200 psi adaptado para reducir óxidos de carbono en los gases de chimenea;

50 (b) proporcionar en la chimenea adaptada para hacer pasar gases de chimenea colocado adyacente el primer lecho de flujo a través catalítico, un segundo lecho de flujo a través catalítico de una combinación entre el 25 y el 75% de zeolita de sodio y zeolita de calcio que comprende partículas de zeolita de sodio y de calcio natural que tienen la mayoría un tamaño de entre 65 μm y 125 μm a una temperatura por encima del punto de rocío de entre 125 y 500°F y una presión de entre 3 y 200 psi adaptado para reducir óxidos de nitrógeno en los gases de chimenea;

5 (c) proporcionar en la chimenea adaptada para hacer pasar gases de chimenea colocado adyacente al segundo lecho de flujo a través catalítico, un tercer lecho de flujo a través catalítico de zeolita de calcio que comprende partículas de zeolita natural que tienen la mayoría entre 78  $\mu\text{m}$  y 204  $\mu\text{m}$  a una temperatura por encima del punto de rocío de entre 125 y 500°F y una presión de entre 3 y 200 psi adaptado para reducir óxidos de azufre en los gases de chimenea;

10 (d) hacer pasar gases de chimenea seleccionados del grupo que consiste en compuestos volátiles procedentes de la combustión de carbón o de la combustión de gas natural o de un horno de cemento de manera secuencial a través del primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico que recogen, cada uno, materiales en los lechos catalíticos y proporcionando gas que sale del tercer lecho catalítico con una reducción de al menos el 70% en óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno y óxido de carbono; y

(e) purgar sólidos y líquidos del primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico haciendo pasar de manera intermitente nitrógeno a través de los lechos para eliminar sólidos y líquidos recogidos a partir de los gases de chimenea por los lechos.

15 Alternativamente en el presente documento se da a conocer un producto fertilizante producido mediante las etapas de:

20 (a) proporcionar en una chimenea adaptada para hacer pasar gases de chimenea con menos del 7% de oxígeno a su través un primer lecho de flujo a través catalítico de zeolita de calcio que comprende partículas de zeolita natural a una temperatura por encima del punto de rocío de entre 125 y 500°F y una presión de entre 3 y 200 psi adaptado para reducir óxidos de carbono a partir de los gases de chimenea y aumentar los niveles de oxígeno en el gas de chimenea;

25 (b) proporcionar en la chimenea adaptada para hacer pasar gases de chimenea colocado adyacente el primer lecho de flujo a través catalítico, un segundo lecho de flujo a través catalítico de una combinación entre el 25 y el 75% de zeolita de sodio y zeolita de calcio que comprende partículas de zeolita de sodio y de calcio natural de a una temperatura por encima del punto de rocío de entre 125 y 500°F y una presión de entre 3 y 200 psi adaptado para reducir óxidos de nitrógeno a partir de los gases de chimenea y aumentar los niveles de oxígeno en el gas de chimenea;

30 (c) proporcionar en la chimenea adaptada para hacer pasar gases de chimenea colocado adyacente al segundo lecho de flujo a través catalítico, un tercer lecho de flujo a través catalítico de zeolita de calcio que comprende partículas de zeolita natural a una temperatura por encima del punto de rocío de entre 125 y 500°F y una presión de entre 3 y 200 psi adaptado para reducir óxidos de azufre en los gases de chimenea y aumentar los niveles de oxígeno en el gas de chimenea; y

35 (d) hacer pasar gases de chimenea con menos del 7% de oxígeno seleccionados del grupo que consiste en compuestos volátiles procedentes de la combustión de carbón o de la combustión de gas natural o de un horno de cemento de manera secuencial a través del primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico que recogen, cada uno, materiales en los lechos catalíticos y proporcionando gas que sale del tercer lecho catalítico con una reducción de al menos el 70% en óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno y óxido de carbono y más del 15% de oxígeno.

También se da a conocer en el presente documento un producto fertilizante producido mediante las etapas de:

40 (a) proporcionar un primer lecho de flujo a través catalítico de zeolita de calcio natural con una porosidad de un área de superficie total de no más de 1200  $\text{m}^2/\text{g}$  adaptado para reducir óxidos de azufre en un gas de chimenea;

(b) proporcionar un segundo lecho de flujo a través catalítico de una combinación de zeolita de sodio natural y zeolita de calcio natural con una porosidad de un área de superficie total de no más de 1200  $\text{m}^2/\text{g}$  adaptado para reducir óxidos de nitrógeno en un gas de chimenea con la combinación de zeolita de sodio y zeolita de calcio entre el 25 y el 75%;

45 (c) proporcionar un tercer lecho de flujo a través catalítico de zeolita de calcio natural con una porosidad de un área de superficie total de no más de 1200  $\text{m}^2/\text{g}$  adaptado para reducir óxidos de carbono y óxidos de mercurio en un gas de chimenea;

50 (d) hacer pasar gases de chimenea seleccionados del grupo que consiste en compuestos volátiles procedentes de la combustión de carbón o de la combustión de gas natural de manera secuencial a través del primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico que recogen, cada uno, sólidos y líquidos en los lechos catalíticos y proporcionando gas que sale del tercer lecho catalítico con una reducción de al menos el 70% en óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno y óxido de carbono; y

55 (e) purgar los sólidos y líquidos recogidos a partir del primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico y recoger dichos sólidos y líquidos purgados del primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico para proporcionar un producto fertilizante.

En cualquier caso, el producto fertilizante puede purgarse con nitrógeno líquido o gas. El producto fertilizante puede producirse en el que los lechos que proporcionan el primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico están colocados, cada uno, entre tamices de entre 150 y 250 de malla. Alternativamente, el producto fertilizante puede producirse haciéndose pasar el gas de chimenea a través de un cuarto lecho de flujo a través catalítico antes de su paso a través del primer lecho catalítico con una porosidad de un área de superficie total de no más de 1200 m<sup>2</sup>/g adaptado para recoger compuestos de bauxita antes de su paso a través del primer lecho catalítico.

En el producto fertilizante, los gases que salen de una chimenea a partir del tercer lecho catalítico pueden tener una reducción de al menos el 90% o el 95% en óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno, óxido de mercurio y óxido de carbono con respecto a los gases de chimenea suministrados a un primer lecho de flujo a través catalítico. En la alternativa, los gases que salen del tercer lecho catalítico pueden tener una reducción de al menos el 90% o incluso el 95% en compuestos de bauxita, óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno, óxido de mercurio y óxido de carbono con respecto a los gases de chimenea en el que el gas de chimenea se suministra a los lechos a través de un cuarto flujo catalítico.

En las diversas realizaciones del método, aparato o producto fertilizante, el gas de chimenea puede incluir monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), óxido nitroso (NO<sub>x</sub>), dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) y dióxido nitroso (NO<sub>2</sub>). El desecho sólido también puede incluir sal de nitrato formada mediante reacción de nitrógeno y compuestos de nitrógeno retenidos en los lechos de zeolita con oxígeno disponible. Y la salida del tercer lecho catalítico incluirá normalmente un exceso de oxígeno de la reducción según los lechos catalíticos primero, segundo y tercero, tal como se describió anteriormente. El aparato también puede incluir un producto purgado con nitrógeno líquido.

En cualquier caso, el gas de chimenea que sale con niveles crecientes de oxígeno puede devolverse desde el sistema de limpieza de gas hasta el quemador en el que se quema con el carbón o gas natural. El sistema también puede incluir un elemento de extracción de desecho sólido para recoger los materiales y extraerlos de la sección de limpieza de gas.

Otros detalles, objetos y ventajas de la presente invención resultarán evidentes a partir de la descripción de las realizaciones preferidas descritas a continuación en referencia a los dibujos adjuntos.

#### Breve descripción de los dibujos

Se describe la siguiente descripción de los dibujos adjuntos:

la figura 1 es un esquema que ilustra una caldera de carbón para la generación de energía eléctrica usando gases de chimenea que se limpian y productos sólidos/líquidos recuperados según la presente invención;

la figura 2A es una parte ampliada de parte del sistema de limpieza y recuperación de gas de chimenea mostrado en la figura 1 en el que se usan tres lechos de flujo catalíticos;

la figura 2B es una parte ampliada de parte de la limpieza y recuperación de gas de chimenea mostrada en la figura 1 en la que se usan cuatro lechos catalíticos;

la figura 3 es una sección transversal tomada a lo largo de la línea 3-3 de la figura 2A o la figura 2B;

la figura 4 es un esquema que ilustra una instalación de prueba diseñada para someter a prueba la limpieza de gases de chimenea y la recuperación de sólidos y líquidos con la invención;

la figura 5 es una parte ampliada de la instalación de prueba mostrada en la figura 4;

la figura 6 es una ilustración que corresponde a la figura 5 en vista desde arriba que muestra el movimiento de flujo catalítico a través de tres lechos catalíticos en la figura 5;

la figura 7 es una alternativa a una instalación de prueba correspondiente a la figura 6 en la que se proporcionan cuatro lechos de flujo catalíticos;

la figura 7A es un gráfico que ilustra CO<sub>2</sub> antes y después de la limpieza;

la figura 7B es un gráfico que ilustra SO<sub>2</sub> antes y después de la limpieza;

y la figura 7C es un gráfico que ilustra NO antes y después de la limpieza.

#### Descripción detallada de los dibujos

Haciendo referencia a la figura 1, esquema que ilustra una caldera de carbón para la generación de energía eléctrica que produce gases de chimenea que se limpian y productos sólidos/líquidos recuperados. Se muestra una caldera de carbón 10 que usa el aparato y método de limpieza y recuperación de gas de chimenea de la presente invención. La admisión de aire fresco 12 fluye a través de un precalentador 14 para suministrar aire fresco precalentado a la

caldera 10 que funciona con carbón. Los gases de chimenea 16 de la caldera 10 pasan a través del precalentador 14 mediante lo cual se transfiere calor a la admisión de aire fresco 12.

Los gases de chimenea 16, ahora procesados por el precalentador 14, se transportan a una unidad de control de emisión en la que se hacen circular los gases de chimenea 16 a un sistema de control de emisión 18 a través de una entrada 20 y se deja que suban hasta el sistema de control de emisión 18 y adicionalmente hasta un aparato de limpieza de gas 22. En este punto, los gases de chimenea 16 incluyen normalmente monóxido de carbono, dióxido de carbono, óxidos de nitrógeno y óxidos de azufre. Los gases de chimenea 16 también incluyen agua y materiales particulados, tales como óxidos de aluminio, compuestos de mercurio y otros materiales particulados, tales como uranio y metales de tierras raras, así como halógenos, tales como fluoruro y cloruro.

Con referencia a las figuras 2A-B, el aparato de limpieza de gas 22 puede comprender un primer lecho de flujo a través catalítico 24, un segundo lecho catalítico 26 y un tercer lecho de flujo a través catalítico 28 tal como se muestra en la figura 2A o a través de un primer lecho de flujo a través catalítico 24, segundo lecho de flujo a través catalítico 26, tercer lecho de flujo a través catalítico 28 y cuarto lecho de flujo a través catalítico 30 tal como se muestra en la figura 2B. En la figura 2A, los gases de chimenea 16 en ascenso en el aparato de limpieza 22 fluyen en primer lugar a través del primer lecho de flujo a través catalítico 24 seguido por el segundo lecho de flujo a través catalítico 26 adyacente y seguido después por el tercer lecho de flujo a través catalítico 28. Cuando se usa el cuarto lecho de flujo a través catalítico 30 tal como se muestra en la figura 2B, el cuarto lecho de flujo a través catalítico 30 en la chimenea 32 en la chimenea de gases 16 por delante del, y adyacente al, primer lecho de flujo a través catalítico 24.

El primer lecho de flujo a través catalítico 24 es zeolita de calcio compuesta por partículas de zeolita natural que tienen la mayoría un tamaño de entre 44  $\mu\text{m}$  y 64  $\mu\text{m}$ . Por una "mayoría" en el intervalo de tamaño de partícula quiere decirse en este caso, así como en esta solicitud, que es el mayor número en incrementos de tamaño de partícula similares y que no es necesariamente el 50% de los tamaños de partícula en la zeolita del lecho. La zeolita de calcio es un aluminosilicato de calcio-sodio-potasio que tiene un contenido relativo alto en óxido de calcio que está disponible a partir de una fuente natural. Análisis químicos típicos de tal zeolita de calcio son (i) el 2,85% de óxido de calcio ( $\text{CaO}$ ), el 2,85% de óxido de potasio ( $\text{K}_2\text{O}$ ), el 0,98% de óxido de manganeso ( $\text{MgO}$ ), el 0,06% de óxido de manganeso ( $\text{MnO}$ ), el 0,19% de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), el 0,05% de óxido de potasio ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ), el 0,03% de óxido de sodio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), el 11,43% de óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), el 1,26% de óxido férrico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), el 66,35% de dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) y el 13,28% de LOI; y (ii) el 3,4% de óxido de calcio ( $\text{CaO}$ ), el 3,0% de óxido de potasio ( $\text{K}_2\text{O}$ ), el 1,5% de óxido de manganeso ( $\text{MgO}$ ), el 0,05% de óxido de potasio ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ), el 0,3% de óxido de sodio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), el 12,1% de óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), el 1,6% de óxido férrico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), el 70,0% de dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ). Una fuente para zeolita de calcio es, entre otras, las minas de St. Cloud Mining Company en Winston y Truth or Consequences, Nuevo México 87901, o una mina similar disponible en otras partes del mundo. Por zeolita natural quiere decirse en este caso, y en otras partes en esta descripción, la que se obtiene por minería en contraposición a la creada artificialmente.

La profundidad y amplitud del primer lecho 24 se determinan por la velocidad de flujo de los gases de chimenea 16 y la caída de presión deseada, y las dimensiones físicas de la chimenea 32 a través de la cual se transportan los gases de chimenea 16 en el aparato de limpieza de gas 22. El primer lecho de flujo a través catalítico 24 se proporciona como lecho de flujo a través mantenido en posición por un tamiz inferior 34 y un tamiz superior 36 cada uno de entre 150 y 250 de malla diseñados para mantener el lecho de zeolita de calcio en posición al tiempo que se permite el flujo a través de los gases de chimenea 16.

La función principal del primer lecho de flujo a través catalítico 24 es dividir monóxido de carbono y dióxido de carbono reteniendo el carbono en el lecho de zeolita. El primer lecho de flujo a través catalítico 24 también captura ceniza y otro material particulado así como compuesto de bauxita si no se proporciona el cuarto lecho de flujo a través catalítico 30 tal como se muestra en la figura 2A.

Después, los gases de chimenea 16 en el aparato de limpieza 22 fluyen a través del segundo lecho de flujo a través catalítico 26 colocado adyacente al primer lecho de flujo a través catalítico 24. El segundo lecho de flujo a través catalítico 26 está compuesto por una combinación de entre el 25 y el 75% de zeolita de sodio y zeolita de calcio teniendo la mayoría de las partículas de zeolita de sodio y de calcio natural un tamaño de entre 65  $\mu\text{m}$  y 125  $\mu\text{m}$  disponibles a partir de una fuente natural. La fuente de la zeolita de calcio puede ser la misma que la usada para proporcionar el primer lecho de flujo a través catalítico 24, pero teniendo la mayoría un tamaño de partícula de entre 65  $\mu\text{m}$  y 125  $\mu\text{m}$ . La zeolita de sodio puede ser clinoptilolita de sodio-potasio natural que tiene un contenido relativo alto en óxido de sodio. Análisis químicos típicos de tal zeolita de sodio son (i) el 3,5% de óxido de sodio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), el 3,8% de óxido de potasio ( $\text{K}_2\text{O}$ ), el 11,9% de óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), el 0,7% de óxido férrico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), el 0,8% de óxido de calcio ( $\text{CaO}$ ), el 0,4% de óxido de manganeso ( $\text{MgO}$ ), el 0,02% de óxido de manganeso ( $\text{MnO}$ ), el 0,1% de óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) y el 69,1% de dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ), y (ii) el 3,03% de óxido de sodio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), el 3,59% de óxido de potasio ( $\text{K}_2\text{O}$ ), el 10,27% de óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), el 0,86% de óxido férrico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), el 1,77% de óxido de calcio ( $\text{CaO}$ ), el 0,00% de óxido de potasio ( $\text{K}_2\text{O}$ ), el 0,4% de óxido de manganeso ( $\text{MgO}$ ), el 0,02% de óxido de manganeso ( $\text{MnO}$ ), el 0,11% de óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), el 69,1% de dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) y el 13,09% de LOI. Una fuente de la zeolita de sodio es, entre otras, las minas de St. Cloud en Ash Meadows, Nevada, o una mina similar en otras partes del mundo. De nuevo, el tamaño y la profundidad del segundo conjunto del lecho de flujo a través se



determinan por las dimensiones físicas de la chimenea 32 y la velocidad de flujo y la caída de presión a través de la chimenea 32 en el aparato de limpieza de gas 22.

El propósito principal del segundo lecho de flujo a través 26 es capturar y dividir óxidos de nitrógeno (NOx) en el gas de chimenea 16. El segundo lecho de flujo a través catalítico 26 también es eficaz para reducir el agua y los compuestos de metal tales como mercurio, plomo, uranio y otros materiales traza. De nuevo, pueden proporcionarse un tamiz inferior 38 y un tamiz superior 40 con tamaños de malla de entre 150 y 250 de malla para mantener el segundo lecho de flujo a través catalítico 28 al tiempo que se permite un flujo a través apropiado de gas de chimenea 16.

Al salir del segundo lecho de flujo a través catalítico 26, los gases de chimenea 16 fluyen a través del tercer lecho de flujo a través catalítico 28 adyacente. El tercer lecho de flujo a través catalítico está compuesto por zeolita de calcio de análisis químico similar al primer lecho de flujo a través catalítico 24 teniendo la mayoría de partículas de zeolita natural un tamaño de entre 78  $\mu\text{m}$  y 204.

El tercer lecho de flujo a través catalítico 28 es principalmente para dividir óxidos de azufre presentes en el gas de chimenea 16. El tercer lecho de flujo a través catalítico también puede reducir ácidos de azufre, compuestos de calcio y ceniza en el gas de chimenea 16. La composición de zeolita de calcio natural en el tercer lecho de flujo a través catalítico 28 puede ser la misma composición que el primer lecho de flujo a través catalítico 24, pero con un tamaño de partícula de zeolita diferente tal como se describe. De nuevo, se proporcionan un tamiz inferior 42 y un tamiz superior 44 con un tamaño de malla de entre 150 y 250 de malla para mantener el tercer lecho de flujo a través catalítico 28.

Por tanto, en la figura 2A se da a conocer un método de limpieza de gases de chimenea que comprende las etapas de:

(a) proporcionar en una chimenea adaptada para hacer pasar gases de chimenea a su través un primer lecho de flujo a través catalítico 24 de zeolita de calcio que comprende partículas de zeolita natural que tienen la mayoría un tamaño de entre 44  $\mu\text{m}$  y 64  $\mu\text{m}$  a una temperatura por encima del punto de rocío de entre 125 y 500°F y una presión de entre 3 y 200 psi adaptado para reducir óxidos de carbono a partir de los gases de chimenea;

(b) proporcionar en la chimenea adaptada para hacer pasar gases de chimenea colocado adyacente al primer lecho de flujo a través catalítico 24, un segundo lecho de flujo a través catalítico 26 de una combinación entre el 25 y el 75% de zeolita de sodio y zeolita de calcio que comprende partículas de zeolita natural que tienen la mayoría un tamaño de entre 65  $\mu\text{m}$  y 125  $\mu\text{m}$  a una temperatura por encima del punto de rocío de entre 125 y 500°F y una presión de entre 3 y 200 psi adaptado para reducir óxidos de nitrógeno en los gases de chimenea;

(c) proporcionar en la chimenea adaptada para hacer pasar gases de chimenea colocado adyacente al segundo lecho de flujo a través catalítico 26, un tercer lecho de flujo a través catalítico 28 de zeolita de calcio que comprende partículas de zeolita natural que tienen la mayoría entre 78  $\mu\text{m}$  y 204  $\mu\text{m}$  a una temperatura por encima del punto de rocío de entre 125 y 500°F y una presión de entre 3 y 200 psi adaptado para reducir óxidos de azufre en los gases de chimenea; y

(d) hacer pasar gases de chimenea seleccionados del grupo que consiste en compuestos volátiles procedentes de la combustión de carbón o de la combustión de gas natural o de un horno de cemento de manera secuencial a través del primer lecho catalítico 24, el segundo lecho catalítico 26 y el tercer lecho catalítico 28 que recogen, cada uno, sólidos en los lechos catalíticos y proporcionando gas que sale del tercer lecho catalítico con una reducción de al menos el 70% en óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno y óxido de carbono.

El método también puede hacer circular de manera secuencial a través del primer lecho catalítico 24, el segundo lecho catalítico 26 y el tercer lecho catalítico 28 también puede implicar la eliminación del gas de chimenea de al menos el 50% o el 70% de mercurio en todas sus formas, concretamente, formas elemental y oxidada.

Alternativamente en la figura 2A se da a conocer un método de limpieza de gases de chimenea que comprende las etapas de:

(a) proporcionar en una chimenea adaptada para hacer pasar gases de chimenea con menos del 7% de oxígeno a su través un primer lecho de flujo a través catalítico 24 de zeolita de calcio que comprende partículas de zeolita natural a una temperatura por encima del punto de rocío de entre 125 y 500°F y una presión de entre 3 y 200 psi adaptado para reducir óxidos de carbono a partir de los gases de chimenea y aumentar los niveles de oxígeno en el gas de chimenea;

(b) proporcionar en la chimenea adaptada para hacer pasar gases de chimenea colocado adyacente al primer lecho de flujo a través catalítico 24, un segundo lecho de flujo a través catalítico 26 de una combinación entre el 25 y el 75% de zeolita de sodio y zeolita de calcio que comprende partículas de zeolita natural de un a una temperatura por encima del punto de rocío de entre 125 y 500°F y una presión de entre 3 y 200 psi adaptado para reducir óxidos de nitrógeno a partir de los gases de chimenea y aumentar los niveles de oxígeno en el gas de chimenea;

(c) proporcionar en la chimenea adaptada para hacer pasar gas de chimenea colocado adyacente al segundo lecho de flujo a través catalítico 26, un tercer lecho de flujo a través catalítico 28 de zeolita de calcio que comprende partículas de zeolita natural a una temperatura por encima del punto de rocío de entre 125 y 500°F y una presión de entre 3 y 200 psi adaptado para reducir óxidos de azufre en los gases de chimenea y aumentar los niveles de oxígeno en el gas de chimenea; y

(d) hacer pasar gases de chimenea con menos del 7% de oxígeno seleccionados del grupo que consiste en compuestos volátiles procedentes de la combustión de carbón o de la combustión de gas natural o de un horno de cemento de manera secuencial a través del primer lecho catalítico 24, el segundo lecho catalítico 26 y el tercer lecho catalítico 28 que recogen, cada uno, sólidos en los lechos catalíticos y proporcionando gas que sale del tercer lecho catalítico con una reducción de al menos el 70% en óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno y óxido de carbono y más del 15% de oxígeno.

La invención es operativa tal como se demuestra por el aumento sustancial en oxígeno que sale del tercer lecho catalítico 28 en comparación con los niveles de oxígeno en el gas de chimenea que entra en el primer lecho catalítico 24. El artículo de Yoshitaka Toda *et al.* titulado "Activation And Splitting of Carbon Dioxide on The Surface Of An Inorganic Electrode Material" (publicado el 31 de julio de 2013) sugiere un posible mecanismo, concretamente, la separación de oxígeno a partir de CO<sub>2</sub> dejando CO para reducirse posteriormente. Un mecanismo para lograr la división de CO<sub>2</sub> es la disociación por electroforesis de oxígeno en presencia del lecho de catalizador de zeolita para dar diversas formas de carbono y oxígeno, incluyendo radicales oxígeno, tales como el anión superóxido O<sub>2</sub><sup>-</sup>. Agrupaciones de metal formadas en el proceso en presencia del catalizador de zeolita también pueden proporcionar actividad catalítica adicional que da como resultado la división de CO<sub>2</sub>.

Además, el nitrógeno procedente del gas de chimenea se retiene en gran parte en los lechos de zeolita y está disponible para su reacción con oxígeno disponible presente particularmente durante la purga tal como se describe a continuación.

Cuando se proporciona un cuarto lecho de flujo a través catalítico 30 tal como se muestra en la figura 2B, el cuarto lecho de flujo a través catalítico se proporciona en el gas de chimenea 16 adyacente al primer lecho de flujo a través catalítico 24. Esto proporciona que la corriente de gas 16 puede fluir a través del cuarto lecho de flujo a través catalítico 30 antes de fluir al interior del primer lecho de flujo a través catalítico 24. La composición del cuarto lecho de flujo a través catalítico 30 es la misma que el primer lecho de flujo a través catalítico, concretamente, está compuesto por zeolita de calcio teniendo una mayoría de las partículas de zeolita natural un tamaño de entre 44 μm y 64 μm. El cuarto lecho de flujo a través catalítico se mantiene en posición por un tamiz inferior 46 y un tamiz superior 48 con un tamaño de malla de entre 150 y 250 al tiempo que permite el flujo de gas de chimenea 16 a través del lecho. También se proporciona una carga eléctrica en el tamiz inferior 46 para proporcionar que el cuarto lecho de flujo a través catalítico 30 atraiga y retenga partículas de bauxita a partir del gas de chimenea 16. Como resultado, el cuarto lecho de flujo a través catalítico 30 de zeolita de calcio que comprende partículas de zeolita natural con un tamaño de entre 44 μm y 64 μm colocado en la chimenea antes del primer lecho catalítico 24 con una carga eléctrica por debajo de dicho cuarto lecho de flujo a través catalítico 30 para recoger compuestos de bauxita a partir de los gases de chimenea antes de pasar a través del primer lecho catalítico.

Cuando se proporciona el cuarto lecho catalítico de flujo a través 30 tal como se muestra en la figura 2B, puede recogerse por separado en gran medida óxido de aluminio y procesarse por separado para recuperarse tal como se explica a continuación. El gas de chimenea 16 que fluye a través del aparato de limpieza de gas 22 se limpia por separado de compuestos de bauxita así como se describió anteriormente de dióxido de carbono, monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno, óxidos de azufre así como óxidos de mercurio, agua y otros metales traza en el gas de chimenea 16. La limpieza de los gases de chimenea 16 que fluyen a través del primer lecho de flujo a través catalítico 24, el segundo lecho de flujo a través catalítico 26, el tercer lecho de flujo a través catalítico 28 y, si está presente, el cuarto lecho de flujo a través catalítico 30, proporciona una reducción de al menos el 90%, el 95% o incluso el 99% en compuestos de bauxita, óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno, óxidos de mercurio y óxidos de carbono con respecto a los gases de chimenea 16.

Las figuras 7A-7C representan datos tomados a partir de una prueba de emisiones de gas de combustión en la que se quemaron carbón y 3 g de azufre orgánico en un horno de combustión. Durante una primera serie de prueba, se recopilaron datos a partir de la chimenea de conducto inferior antes de pasar el gas de chimenea 16 a través del aparato de limpieza de gas 22. Durante una segunda serie de prueba, se recopilaron datos a partir de la chimenea de conducto superior después de pasar el gas de chimenea 16 a través del aparato de limpieza de gas. Se recopilaron datos cada 5 segundos usando un analizador de múltiples gases de combustión portátil Testo 350XL. Se compararon los datos para la primera serie de prueba (chimenea de conducto inferior) y se representaron gráficamente con datos para la segunda serie de prueba (chimenea de conducto superior) para proporcionar un análisis de los resultados del aparato de limpieza de gas 22.

La figura 7A ilustra niveles medidos de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub> (ppm)) antes (línea continua) y después (línea discontinua) de limpiar el gas de chimenea 16 mediante el aparato de limpieza 22.

La figura 7B ilustra niveles medidos de dióxido de azufre (SO<sub>2</sub> (ppm)) antes (línea continua) y después (línea

discontinua) de limpiar el gas de chimenea 16 mediante el aparato de limpieza 22.

La figura 7C ilustra niveles medidos de óxido nítrico (NO) (ppm) antes (línea continua) y después (línea discontinua) de limpiar el gas de chimenea 16 mediante el aparato de limpieza 22.

5 Mediante la comparación de los datos se encontró que el dióxido de carbono en el gas de chimenea 16 se redujo en al menos el 95% con respecto al gas de chimenea de central de carbón que entraba en el aparato de limpieza 22; el dióxido de azufre en el gas de chimenea 16 se redujo en al menos el 95% con respecto al gas de chimenea que entraba en el aparato de limpieza 22; y el óxido nítrico en el gas de chimenea 16 se dividió y se redujo en el 95% o más con respecto al gas de chimenea que entraba en el aparato de limpieza 22. Estos resultados demuestran la alta eficacia del aparato de limpieza 22 en la limpieza de gas de chimenea procedente de una central térmica de carbón.

10 Mientras el aparato de limpieza 22 está en funcionamiento, se recoge material, incluyendo carbono, azufre, nitrógeno y otros productos, por los lechos de flujo a través catalíticos. De manera intermitente, según sea apropiado, el primer lecho de flujo a través catalítico 24, el segundo lecho de flujo a través catalítico 26, el tercer lecho de flujo a través catalítico 28 y el cuarto lecho de flujo a través catalítico 30 (cuando está presente) pueden conmutarse entre sistemas paralelos tal como se muestra en las figuras 2 y 3. Por tanto, los gases de chimenea 16 pueden seguir fluyendo a través de la chimenea 32 y limpiándose en el aparato de limpieza 22 de chimenea al tiempo que el primer lecho de flujo a través catalítico 24, segundo lecho de flujo a través catalítico 26, tercer lecho de flujo a través catalítico 28 y cuarto lecho de flujo a través catalítico 30 (cuando está presente) paralelos se rotan fuera de línea y se purgan con nitrógeno para eliminar material de los lechos catalíticos. Esta purga de los lechos puede realizarse con nitrógeno criogénico o gas nitrógeno, u otro líquido o gas adecuado, denominado de manera general fluido de purga.

20 Durante el procedimiento de purga, se libera fluido de purga a partir de un depósito 54 y el fluido de purga pasa a través de uno o más del primer lecho de flujo a través catalítico 24, segundo lecho de flujo a través catalítico 26, tercer lecho de flujo a través catalítico 28 y cuarto lecho de flujo a través catalítico 30 (cuando está presente). El fluido de purga puede presurizarse o puede caer por gravedad a través de uno o más de los lechos de flujo a través catalíticos, liberando material de los lechos de flujo a través catalíticos.

25 Esta purga produce un desecho sólido en gran medida de composición de nitrato que se descarga a través de una salida 50 al interior de un recipiente 52. Los compuestos de nitrato pueden formarse mediante reacción del nitrógeno y compuestos de nitrógeno retenidos por los lechos de zeolita con el oxígeno presente durante la purga. El mecanismo de formación de estos materiales fertilizantes de nitrato puede implicar la división catalítica de los compuestos de nitrógeno presentes en la corriente de gas de chimenea para dar nitrógeno retenido en los lechos de zeolita y/o los compuestos de nitrógeno retenidos en los lechos de zeolita, que entonces están disponibles para reaccionar con átomos de oxígeno libres y/o radicales de oxígeno en la purga para formar polvos de nitrato. Dado que hay grandes cantidades de nitrógeno presentes en la corriente de gas de chimenea, puede haber cantidades relativamente grandes de compuestos de nitrato presentes en los fertilizantes producidos. Estos fertilizantes de nitrato proporcionan un subproducto valioso del presente procedimiento.

30 Si se proporciona un cuarto lecho de flujo a través catalítico 30, ese lecho puede purgarse por separado a través de una salida separada al interior de un recipiente separado (no mostrado) para permitir la recuperación de compuestos de bauxita como producto separado. Cuando no se proporciona un cuarto lecho catalítico 30, los compuestos de bauxita se recogen en el primer lecho de flujo a través catalítico 24 y se proporcionan como parte de una composición y producto fertilizante. Los metales tales como mercurio, cinc, plomo y otros metales traza también se recogen, se sabe que son beneficiosos para la tierra se recogen como parte del producto fertilizante que se recupera.

35 La purga también puede producir gases, tales como oxígeno (O<sub>2</sub>) y nitrógeno (N<sub>2</sub>) que pueden extraerse mediante una primera salida de gas 58 que transporta una parte de los gases (por ejemplo, N<sub>2</sub>) hacia un reciclador y una segunda salida de gas 60 que transporta una parte de los gases (por ejemplo, O<sub>2</sub>) al quemador para quemar el combustible.

40 En las figuras 4-5 se ilustra un aparato de prueba. El aparato de prueba incluye una chimenea 32 para transportar gas de chimenea 16 al aparato de limpieza de gas 22 descrito anteriormente. El aparato de limpieza de gas 22 se muestra con más detalle en la figura 5 e incluye lechos de flujo a través catalíticos primero 24, segundo 26 y tercero 28 que tienen, cada uno, una composición de zeolita tal como se describió anteriormente. Cada uno de los lechos de flujo a través catalíticos puede estar conectado a un árbol de accionamiento central 58 que está adaptado para hacer rotar o mover de otro modo cada uno de los lechos de flujo a través catalíticos, de manera individual, desde una primera posición en la que el gas de chimenea 16 pasa a través del lecho hasta una segunda posición en la que el lecho de flujo a través catalítico se purga por el fluido de purga. Se proporciona un mango 60 que puede trasladarse verticalmente para seleccionar uno de los lechos de flujo a través catalíticos y hacer rotar o mover de otro modo el lecho de flujo a través seleccionado desde la primera posición hasta la segunda posición.

45 La figura 6 es una vista desde arriba del aparato de limpieza 22 según el aparato de prueba mostrado en las figuras 4-5. En esta vista, los lechos de flujo a través catalíticos están alineados con la chimenea de carbón 32.

Las pruebas con la instalación de prueba mostrada las figuras 4-6 incluyeron quemado conjunto con propano de Kentucky, quemado con carbón de Ohio y dos pruebas con carbón mezclado con azufre orgánico. Se quemaron las muestras mediante un quemador de propano en 62 mostrado en la figura 4 o en un horno de combustión (no mostrado) antes de colocarse debajo de la chimenea 32. Esto ilustra el funcionamiento del método y el equipo. Los datos a partir de estas pruebas se exponen en forma de tabla y de gráfico en el apéndice A a esta solicitud.

Aunque se ha descrito la invención con referencia a determinadas realizaciones, los expertos en la técnica entenderán que pueden realizarse diversos cambios y pueden sustituirse equivalentes sin apartarse del alcance de la invención. Además, pueden realizarse muchas modificaciones para adaptar una situación o material particular a las enseñanzas de la invención sin apartarse de su alcance. Por tanto, se pretende que la invención no se limite a las realizaciones particulares dadas a conocer, sino que la invención incluirá todas las realizaciones que se encuentren dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

La presente solicitud también se refiere a las siguientes realizaciones:

(1) Método de limpieza de gases de chimenea que comprende las etapas de:

(a) proporcionar en una chimenea adaptada para hacer pasar gases de chimenea a su través un primer lecho de flujo a través catalítico de zeolita de calcio que comprende partículas de zeolita natural que tienen la mayoría un tamaño de entre 44  $\mu\text{m}$  y 64  $\mu\text{m}$  a una temperatura por encima del punto de rocío de entre 125 y 500°F y una presión de entre 3 y 200 psi adaptado para reducir óxidos de carbono en los gases de chimenea;

(b) proporcionar en la chimenea adaptada para hacer pasar gases de chimenea colocado adyacente al primer lecho de flujo a través catalítico, un segundo lecho de flujo a través catalítico de una combinación entre el 25 y el 75% de zeolita de sodio y zeolita de calcio que comprende partículas de zeolita de sodio y de calcio natural que tienen la mayoría un tamaño de entre 65  $\mu\text{m}$  y 125  $\mu\text{m}$  a una temperatura por encima del punto de rocío de entre 125 y 500°F y una presión de entre 3 y 200 psi adaptado para reducir óxidos de nitrógeno en los gases de chimenea;

(c) proporcionar en la chimenea adaptada para hacer pasar gases de chimenea colocado adyacente al segundo lecho de flujo a través catalítico, un tercer lecho de flujo a través catalítico de zeolita de calcio que comprende partículas de zeolita natural que tienen la mayoría entre 78  $\mu\text{m}$  y 204  $\mu\text{m}$  a una temperatura por encima del punto de rocío de entre 125 y 500°F y una presión de entre 3 y 200 psi adaptado para reducir óxidos de azufre en los gases de chimenea; y

(d) hacer pasar gases de chimenea seleccionados del grupo que consiste en compuestos volátiles procedentes de la combustión de carbón o de la combustión de gas natural o de un horno de cemento de manera secuencial a través del primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico que recogen, cada uno, materiales en los lechos catalíticos y proporcionando gas que sale del tercer lecho catalítico con una reducción de al menos el 70% en óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno y óxido de carbono.

(2) Método según la realización 1, en el que los lechos que proporcionan el primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico también eliminan del gas de chimenea al menos el 50% de mercurio.

(3) Método según la realización 1, en el que los lechos que proporcionan el primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico están colocados, cada uno, entre tamices de entre 150 y 250 de malla.

(4) Método según la realización 1, en el que el primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico se proporcionan, cada uno, en un disco móvil.

(5) Método según la realización 1, en el que al menos dos series secuenciales a través del primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico se proporcionan, cada una, en paralelo de modo que puede limpiarse gas de chimenea mediante el método a través de una serie de lechos mientras que puede limpiarse la otra serie de lechos.

(6) Método según la realización 1, que comprende además un cuarto lecho de flujo a través catalítico de zeolita de calcio que comprende partículas de zeolita natural con un tamaño de entre 44  $\mu\text{m}$  y 64  $\mu\text{m}$  colocado en la chimenea antes del primer lecho catalítico con una carga eléctrica en dicho cuarto lecho de flujo a través catalítico para recoger compuestos de bauxita a partir de los gases de chimenea antes de pasar a través del primer lecho catalítico.

(7) Método según la realización 1, en el que los gases de chimenea que salen del tercer lecho catalítico a través de la chimenea tienen una reducción de al menos el 95% en óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno y óxido de carbono en comparación con los gases de chimenea suministrados al primer lecho de flujo a través catalítico.

(8) Método según la realización 6, en el que los gases de chimenea que salen de una chimenea a partir del tercer lecho catalítico a través de la chimenea tienen una reducción de al menos el 95% en compuesto de bauxita, óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno y óxido de carbono en comparación con los gases de chimenea suministrados a través de la chimenea al cuarto lecho de flujo a través catalítico.

(9) Método de limpieza de gases de chimenea que comprende las etapas de:

- 5 (a) proporcionar en una chimenea adaptada para hacer pasar gases de chimenea a su través un primer lecho de flujo a través catalítico de zeolita de calcio que comprende partículas de zeolita natural que tienen la mayoría un tamaño de entre 44  $\mu\text{m}$  y 64  $\mu\text{m}$  a una temperatura por encima del punto de rocío de entre 125 y 500°F y una presión de entre 3 y 200 psi adaptado para reducir óxidos de carbono en los gases de chimenea;
- 10 (b) proporcionar en la chimenea adaptada para hacer pasar gases de chimenea colocado adyacente al primer lecho de flujo a través catalítico, un segundo lecho de flujo a través catalítico de una combinación entre el 25 y el 75% de zeolita de sodio y zeolita de calcio que comprende partículas de zeolita de sodio y de calcio natural que tienen la mayoría un tamaño de entre 65  $\mu\text{m}$  y 125  $\mu\text{m}$  a una temperatura por encima del punto de rocío de entre 125 y 500°F y una presión de entre 3 y 200 psi adaptado para reducir óxidos de nitrógeno en los gases de chimenea;
- 15 (c) proporcionar en la chimenea adaptada para hacer pasar gases de chimenea colocado adyacente al segundo lecho de flujo a través catalítico, un tercer lecho de flujo a través catalítico de zeolita de calcio que comprende partículas de zeolita natural que tienen la mayoría entre 78  $\mu\text{m}$  y 204  $\mu\text{m}$  a una temperatura por encima del punto de rocío de entre 125 y 500°F y una presión de entre 3 y 200 psi adaptado para reducir óxidos de azufre en los gases de chimenea;
- 20 (d) hacer pasar gases de chimenea seleccionados del grupo que consiste en compuestos volátiles procedentes de la combustión de carbón o de la combustión de gas natural o de un horno de cemento de manera secuencial a través del primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico que recogen, cada uno, materiales en los lechos catalíticos y proporcionando gas que sale del tercer lecho catalítico con una reducción de al menos el 70% en óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno y óxido de carbono; y
- 25 (e) purgar sólidos y líquidos del primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico haciendo pasar de manera intermitente nitrógeno a través de los lechos para eliminar sólidos y líquidos recogidos a partir de los gases de chimenea por los lechos.
- (10) Método según la realización 9, en el que los lechos que proporcionan el primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico también eliminan del gas de chimenea al menos el 50% de mercurio.
- (11) Método según la realización 9, en el que los lechos que proporcionan el primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico están colocados, cada uno, entre tamices de entre 150 y 350 de malla.
- 30 (12) Método según la realización 9, en el que el primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico se purgan con nitrógeno líquido para eliminar los sólidos y líquidos recogidos a partir del gas de chimenea por los lechos.
- (13) Método según la realización 9, en el que el primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico se proporcionan, cada uno, en un disco móvil.
- 35 (14) Método según la realización 9, en el que el primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico se proporcionan, cada uno, en un disco móvil de manera que los gases de chimenea en la etapa (d) pueden hacerse pasar de manera continua a través del primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico para proporcionar la recogida de sólidos y/o líquidos a partir de los gases de chimenea mientras que otras partes del mismo lecho o lechos similares se purgan con nitrógeno para eliminar los sólidos y líquidos del gas de chimenea por los lechos.
- 40 (15) Método según la realización 9, en el que al menos dos series secuenciales a través del primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico se proporcionan en paralelo de modo que puede limpiarse gas de chimenea mediante el método a través de una serie de lechos mientras que puede limpiarse la otra serie de lechos.
- 45 (16) Método según la realización 11, en el que el primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico se purgan con nitrógeno líquido para eliminar los sólidos y líquidos recogidos a partir del gas de chimenea por los lechos.
- 50 (17) Método según la realización 9, que comprende además un cuarto lecho de flujo a través catalítico de zeolita de calcio que comprende partículas de zeolita natural con un tamaño de entre 44  $\mu\text{m}$  y 64  $\mu\text{m}$  colocado en la chimenea antes del primer lecho catalítico con una carga eléctrica por debajo de dicho cuarto lecho de flujo a través catalítico para recoger compuestos de bauxita a partir de los gases de chimenea antes de pasar a través del primer lecho catalítico.
- (18) Método según la realización 9, en el que el cuarto lecho de flujo a través catalítico está en un disco rotatorio de modo que los gases de chimenea se mueven de manera continua a través del cuarto lecho mientras que otras partes de los mismos lechos o un lecho similar se purgan con nitrógeno para eliminar sólidos y líquidos recogidos a partir del gas de chimenea por el cuarto lecho.

- (19) Método según la realización 18, en el que el nitrógeno es nitrógeno líquido.
- (20) Método según la realización 9, en el que los lechos que proporcionan el primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico también eliminan del gas de chimenea al menos el 90% de mercurio.
- 5 (21) Método según la realización 9, en el que los gases de chimenea que salen del tercer lecho catalítico a través de la chimenea tienen una reducción de al menos el 95% en óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno y óxido de carbono en comparación con los gases de chimenea suministrados al primer lecho de flujo a través catalítico.
- (22) Método según la realización 9, en el que los lechos que proporcionan el primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico también eliminan del gas de chimenea al menos el 70% de mercurio.
- 10 (23) Método según la realización 17, en el que los gases de chimenea que salen del tercer lecho catalítico a través de la chimenea tienen una reducción de al menos el 95% en compuestos de bauxita, óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno y óxido de carbono en comparación con los gases de chimenea suministrados a través de la chimenea al cuarto lecho de flujo a través catalítico.
- (24) Método de limpieza de gases de chimenea que comprende las etapas de:
- 15 (a) proporcionar en una chimenea adaptada para hacer pasar gases de chimenea con menos del 7% de oxígeno a su través un primer lecho de flujo a través catalítico de zeolita de calcio que comprende partículas de zeolita natural a una temperatura por encima del punto de rocío de entre 125 y 500°F y una presión de entre 3 y 200 psi adaptado para reducir óxidos de carbono a partir de los gases de chimenea y aumentar los niveles de oxígeno en el gas de chimenea;
- 20 (b) proporcionar en la chimenea adaptada para hacer pasar gases de chimenea colocado adyacente al primer lecho de flujo a través catalítico, un segundo lecho de flujo a través catalítico de una combinación entre el 25 y el 75% de zeolita de sodio y zeolita de calcio que comprende partículas de zeolita de sodio y de calcio natural a una temperatura por encima del punto de rocío de entre 125 y 500°F y una presión de entre 3 y 200 psi adaptado para reducir óxidos de nitrógeno a partir de los gases de chimenea y aumentar los niveles de oxígeno en el gas de chimenea;
- 25 (c) proporcionar en la chimenea adaptada para hacer pasar gases de chimenea colocado adyacente al segundo lecho de flujo a través catalítico, un tercer lecho de flujo a través catalítico de zeolita de calcio que comprende partículas de zeolita natural a una temperatura por encima del punto de rocío de entre 125 y 500°F y una presión de entre 3 y 200 psi adaptado para reducir óxidos de azufre en los gases de chimenea y aumentar los niveles de oxígeno en el gas de chimenea; y
- 30 (d) hacer pasar gases de chimenea con menos del 7% de oxígeno seleccionados del grupo que consiste en compuestos volátiles procedentes de la combustión de carbón o de la combustión de gas natural o de un horno de cemento de manera secuencial a través del primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico que recogen, cada uno, materiales en los lechos catalíticos y proporcionando gas que sale del tercer lecho catalítico con una reducción de al menos el 70% en óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno y óxido de carbono y más del 15% de oxígeno.
- 35 (25) Método según la realización 24, en el que los lechos que proporcionan el primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico están colocados, cada uno, entre tamices de entre 150 y 250 de malla.
- (26) Método según la realización 24, en el que el primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico se proporcionan, cada uno, en un disco móvil.
- 40 (27) Método según la realización 24, en el que al menos dos series secuenciales a través del primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico se proporcionan, cada una, en paralelo de modo que puede limpiarse gas de chimenea mediante el método a través de una serie de lechos mientras que puede limpiarse la otra serie de lechos.
- 45 (28) Método según la realización 24 que comprende además un cuarto lecho de flujo a través catalítico de zeolita de calcio que comprende partículas de zeolita natural en la chimenea antes del primer lecho catalítico con una carga eléctrica en dicho cuarto lecho de flujo a través catalítico para recoger compuestos de bauxita a partir de los gases de chimenea antes de pasar a través del primer lecho catalítico y aumentar los niveles de oxígeno en el gas de chimenea.
- 50 (29) Método según la realización 24, en el que los gases de chimenea que salen del tercer lecho catalítico a través de la chimenea tienen una reducción de al menos el 95% en óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno y óxido de carbono en comparación con los gases de chimenea suministrados al primer lecho de flujo a través catalítico.
- (30) Método según la realización 28, en el que los gases de chimenea que salen de una chimenea a partir del tercer lecho catalítico a través de la chimenea tienen una reducción de al menos el 95% en compuestos de bauxita, óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno y óxido de carbono en comparación con los gases de chimenea suministrados a

través de la chimenea al cuarto lecho de flujo a través catalítico.

(31) Método de limpieza de gases de chimenea que comprende las etapas de:

5 (a) proporcionar en una chimenea adaptada para hacer pasar gases de chimenea a su través un primer lecho de flujo a través catalítico de zeolita de calcio que comprende partículas de zeolita natural a una temperatura por encima del punto de rocío de entre 125 y 500°F y una presión de entre 3 y 200 psi adaptado para reducir óxidos de carbono a partir de los gases de chimenea y aumentar los niveles de oxígeno en el gas de chimenea;

10 (b) proporcionar en la chimenea adaptada para hacer pasar gases de chimenea colocado adyacente al primer lecho de flujo a través catalítico, un segundo lecho de flujo a través catalítico de una combinación entre el 25 y el 75% de zeolita de sodio y zeolita de calcio que comprende partículas de zeolita de sodio y de calcio natural a una temperatura por encima del punto de rocío de entre 125 y 500°F y una presión de entre 3 y 200 psi adaptado para reducir óxidos de nitrógeno a partir de los gases de chimenea y aumentar los niveles de oxígeno en el gas de chimenea;

15 (c) proporcionar en la chimenea adaptada para hacer pasar gases de chimenea colocado adyacente al segundo lecho de flujo a través catalítico, un tercer lecho de flujo a través catalítico de zeolita de calcio que comprende partículas de zeolita natural a una temperatura por encima del punto de rocío de entre 125 y 500°F y una presión de entre 3 y 200 psi adaptado para reducir óxidos de azufre en los gases de chimenea y aumentar los niveles de oxígeno en el gas de chimenea;

20 (d) hacer pasar gases de chimenea con menos del 7% de oxígeno seleccionados del grupo que consiste en compuestos volátiles procedentes de la combustión de carbón o de la combustión de gas natural o de un horno de cemento de manera secuencial a través del primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico que recogen, cada uno, sólidos en los lechos catalíticos y proporcionando gas que sale del tercer lecho catalítico con una reducción de al menos el 70% en óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno y óxido de carbono y al menos el 15% oxígeno; y

25 (e) purgar sólidos y líquidos del primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico haciendo pasar de manera intermitente nitrógeno a través de los lechos para eliminar sólidos y líquidos recogidos a partir de los gases de chimenea por los lechos.

(32) Método según la realización 31, en el que los lechos que proporcionan el primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico están colocados, cada uno, entre tamices de entre 150 y 350 de malla.

30 (33) Método según la realización 31, en el que el primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico se purgan con nitrógeno líquido para eliminar los sólidos y líquidos recogidos a partir del gas de chimenea por los lechos.

(34) Método según la realización 31, en el que el primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico se proporcionan, cada uno, en un disco móvil.

35 (35) Método según la realización 31, en el que el primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico se proporcionan, cada uno, en un disco rotatorio de manera que los gases de chimenea en la etapa (d) pueden hacerse pasar de manera continua a través del primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico para proporcionar la recogida de sólidos y/o líquidos a partir de los gases de chimenea mientras que otras partes del mismo lecho o lechos similares se purgan con nitrógeno para eliminar sólidos y líquidos del gas de chimenea por los lechos.

40 (36) Método según la realización 31, en el que al menos dos series secuenciales a través del primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico se proporcionan en paralelo de modo que puede limpiarse gas de chimenea mediante el método a través de una serie de lechos mientras que puede limpiarse la otra serie de lechos.

45 (37) Método según la realización 31, en el que el primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico se purgan con nitrógeno líquido para eliminar los sólidos y líquidos recogidos a partir del gas de chimenea por los lechos.

50 (38) Método según la realización 31 que comprende además un cuarto lecho de flujo a través catalítico de zeolita de calcio que comprende partículas de zeolita natural colocado en la chimenea antes del primer lecho catalítico con una carga eléctrica en dicho cuarto lecho de flujo a través catalítico para recoger compuestos de bauxita a partir de los gases de chimenea antes de pasar a través del primer lecho catalítico.

(39) Método según la realización 31, en el que el cuarto lecho de flujo a través catalítico está en un disco rotatorio de modo que los gases de chimenea se mueven de manera continua a través del cuarto lecho mientras que otras partes de los mismos lechos o un lecho similar se purgan con nitrógeno para eliminar sólidos y líquidos recogidos a partir del gas de chimenea por el cuarto lecho.

- (40) Método según la realización 39, en el que el nitrógeno es nitrógeno líquido.
- (41) Método según la realización 31, en el que los gases de chimenea que salen del tercer lecho catalítico a través de la chimenea tienen una reducción de al menos el 95% en óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno y óxido de carbono en comparación con los gases de chimenea suministrados al primer lecho de flujo a través catalítico.
- 5 (42) Método según la realización 38, en el que los gases de chimenea que salen del tercer lecho catalítico a través de la chimenea tienen una reducción de al menos el 95% en compuestos de bauxita, óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno y óxido de carbono en comparación con los gases de chimenea suministrados a través de la chimenea al cuarto lecho de flujo a través catalítico.
- (43) Método de limpieza de óxidos de azufre gases de chimenea que comprende las etapas de:
- 10 (a) colocar un lecho de flujo a través catalítico de zeolita de calcio natural con una porosidad de un área de superficie total de no más de 1200 m<sup>2</sup>/g adaptado para reducir óxidos de azufre en un gas de chimenea; y
- (b) hacer pasar gases de chimenea seleccionados del grupo que consiste en compuestos volátiles procedentes de la combustión de carbón o de la combustión de gas natural de manera secuencial a través del lecho catalítico con una reducción de al menos el 90% en óxidos de azufre.
- 15 (44) Método según la realización 43, en el que el lecho catalítico se coloca entre tamices cada uno de entre 150 y 250 de malla.
- (45) Método según la realización 43, en el que el lecho catalítico se proporciona en discos móviles.
- (46) Método según la realización 43, en el que el lecho catalítico se proporciona en un disco móvil de manera que los gases de chimenea en la etapa (a) pueden hacerse pasar de manera continua a través del lecho catalítico para proporcionar la recogida de sólidos y/o líquidos mientras que otras partes o lechos se purgan con nitrógeno para recoger los sólidos y/o líquidos a partir de los lechos.
- 20 (47) Método según la realización 46, en el que el lecho catalítico se purga con nitrógeno líquido para recoger los sólidos y/o líquidos a partir de los lechos.
- (48) Método según la realización 43, en el que además el gas de chimenea se hace pasar a través de otro lecho de flujo a través catalítico antes de pasar a través del primer lecho catalítico con una porosidad de un área de superficie total de no más de 1200 m<sup>2</sup>/g adaptado para recoger compuestos de bauxita antes de su paso a través del primer lecho catalítico.
- 25 (49) Método según la realización 48, en el que el otro lecho de flujo a través catalítico está en un disco móvil de modo que los gases de chimenea se mueven de manera continua a través del otro lecho mientras que otra parte del disco está purgándose con nitrógeno.
- 30 (50) Método según la realización 43, en el que el lecho catalítico tiene una porosidad de un área de superficie total de no más de 800 m<sup>2</sup>/g.
- (51) Método según la realización 48, en el que el otro lecho de flujo a través catalítico tiene una porosidad de un área de superficie total de no más de 800 m<sup>2</sup>/g.
- 35 (52) Método según la realización 43, en el que los gases que salen de una chimenea a partir del lecho catalítico tienen una reducción de al menos el 95% en óxido de azufre con respecto a los gases de chimenea suministrados al otro lecho de flujo a través catalítico.
- (53) Aparato para limpiar gases de chimenea que comprende:
- 40 (a) un primer lecho de flujo a través catalítico de zeolita de calcio natural con una porosidad de un área de superficie total de no más de 1200 m<sup>2</sup>/g adaptado para reducir óxidos de azufre colocado en una chimenea de escape;
- (b) un segundo lecho de flujo a través catalítico de una combinación de zeolita de sodio natural y zeolita de calcio natural con una porosidad de un área de superficie total de no más de 1200 m<sup>2</sup>/g adaptado para reducir óxidos de nitrógeno colocado en la chimenea de escape por encima del primer lecho;
- 45 (c) un tercer lecho de flujo a través catalítico de zeolita de calcio natural con una porosidad de un área de superficie total de no más de 1200 m<sup>2</sup>/g adaptado para reducir óxidos de carbono y óxidos de mercurio colocado en la chimenea de escape por encima del segundo lecho; y
- (d) estando la chimenea de escape adaptada para proporcionar un flujo de gas seleccionado del grupo que consiste en compuestos volátiles procedentes de la combustión de carbón o de la combustión de gas natural de manera secuencial a través del primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico que recogen, cada uno, sólidos en los lechos catalíticos y proporcionando gas que sale del tercer lecho catalítico con una
- 50



reducción de al menos el 90% en óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno y óxido de carbono.

(54) Aparato según la realización 53, en el que los lechos que proporcionan el primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico están colocados, cada uno, entre tamices de entre 150 y 250 de malla.

5 (55) Aparato según la realización 53, en el que la combinación de zeolita de sodio natural y zeolita de calcio natural en el segundo lecho catalítico es entre el 25 y el 75%.

(56) Aparato según la realización 53, en el que el primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico se proporcionan, cada uno, en discos móviles.

10 (57) Aparato según la realización 53, en el que el primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico se proporcionan, cada uno, en discos móviles de manera que los gases de chimenea en el elemento (d) pueden hacerse pasar de manera continua a través del primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico para proporcionar la recogida de sólidos y/o líquidos mientras que otras partes o lechos de composiciones similares se purgan con nitrógeno para recoger los sólidos y/o líquidos a partir de los lechos.

15 (58) Aparato según la realización 53, en el que el primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico están adaptados para purgarse con nitrógeno líquido para recoger los sólidos y/o líquidos a partir de los lechos.

(59) Aparato según la realización 53, en el que un cuarto lecho de flujo a través catalítico se proporciona en el escape por debajo del primer lecho catalítico con una porosidad de un área de superficie total de no más de 1200 m<sup>2</sup>/g adaptado para recoger compuestos de bauxita antes de su paso a través del primer lecho catalítico.

20 (60) Aparato según la realización 59, en el que el cuarto lecho de flujo a través catalítico es un disco móvil de modo que los gases de chimenea se mueven de manera continua a través del mismo mientras que otra parte del disco está purgándose con nitrógeno.

(61) Aparato según la realización 60, en el que el nitrógeno es nitrógeno líquido.

25 (62) Aparato según la realización 53, en el que los lechos que proporcionan el primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico tienen, cada uno, una porosidad de un área de superficie total de no más de 800 m<sup>2</sup>/g.

(63) Aparato según la realización 59, en el que el cuarto lecho de flujo a través catalítico tiene una porosidad de un área de superficie total de no más de 800 m<sup>2</sup>/g.

(64) Aparato según la realización 53, en el que el cuarto lecho de flujo a través catalítico tiene una porosidad de un área de superficie total de no más de 800 m<sup>2</sup>/g.

30 (65) Aparato según la realización 53, en el que el escape está adaptado para hacer salir desde el tercer lecho catalítico gases que tienen una reducción de al menos el 95% en óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno, óxido de mercurio y óxido de carbono en comparación con los gases de chimenea suministrados al primer lecho de flujo a través catalítico.

35 (66) Aparato según la realización 59, en el que la chimenea está adaptada para hacer salir desde el tercer lecho catalítico gases con una reducción de al menos el 95% en compuestos de bauxita, óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno, óxidos de mercurio y óxido de carbono con respecto a los gases de chimenea suministrados al cuarto lecho de flujo a través catalítico.

(67) Aparato de limpieza de óxidos de azufre a partir de gases de chimenea que comprende:

(a) una chimenea adaptada para proporcionar la salida de gases de chimenea;

40 (b) un lecho de flujo a través catalítico de zeolita de calcio natural con una porosidad con un área de superficie total de no más de 1200 m<sup>2</sup>/g adaptado para reducir óxidos de azufre colocado en la chimenea; y

45 (c) estando la chimenea adaptada para proporcionar gases de flujo a través seleccionados del grupo que consiste en compuestos volátiles procedentes de la combustión de carbón o de la combustión de gas natural el lecho catalítico para proporcionar una reducción de al menos el 90% en óxidos de azufre que salen de la chimenea en comparación con el contenido en óxido de azufre en los gases de chimenea suministrados al lecho de flujo a través catalítico.

(68) Aparato según la realización 67, en el que el lecho catalítico se coloca entre tamices cada uno de entre 150 y 250 de malla.

(69) Aparato según la realización 67, en el que el lecho catalítico se proporciona en un disco rotatorio.

50 (70) Aparato según la realización 67, en el que el lecho catalítico se proporciona en un disco rotatorio de manera que los gases de chimenea en la etapa (c) pueden hacerse pasar de manera continua a través del lecho catalítico para

proporcionar la recogida de sólidos y/o líquidos mientras que otras partes o lechos se purgan con nitrógeno para recoger los sólidos y/o líquidos a partir de los lechos.

(71) Aparato según la realización 70, en el que el lecho catalítico se purga con nitrógeno líquido para recoger los sólidos y/o líquidos a partir de los lechos.

5 (72) Aparato según la realización 67, en el que además está colocado en la chimenea otro lecho de flujo a través catalítico por debajo del primer lecho catalítico con una porosidad de un área de superficie total de no más de 1200 m<sup>2</sup>/g adaptado para recoger compuestos de bauxita antes de su paso a través del primer lecho catalítico.

10 (73) Aparato según la realización 72, en el que el otro lecho de flujo a través catalítico está en un disco móvil de modo que los gases de chimenea se mueven de manera continua a través de dicho otro lecho mientras que otra parte del disco está purgándose con nitrógeno.

(74) Aparato según la realización 67, en el que el lecho catalítico tiene una porosidad de un área de superficie total de no más de 800 m<sup>2</sup>/g.

(75) Aparato según la realización 72, en el que el otro lecho de flujo a través catalítico tiene una porosidad de un área de superficie total de no más de 800 m<sup>2</sup>/g.

15 (76) Aparato método según la realización 67, en el que los gases que salen de la chimenea a partir del lecho catalítico tienen una reducción de al menos el 95% en óxido de azufre en comparación con los gases de chimenea suministrados al lecho de flujo a través catalítico.

(77) Producto fertilizante producido mediante las etapas de:

20 (a) proporcionar en una chimenea adaptada para hacer pasar gases de chimenea a su través un primer lecho de flujo a través catalítico de zeolita de calcio que comprende partículas de zeolita natural que tienen la mayoría un tamaño de entre 44 μm y 64 μm a una temperatura por encima del punto de rocío de entre 125 y 500°F y una presión de entre 3 y 200 psi adaptado para reducir óxidos de carbono en los gases de chimenea;

25 (b) proporcionar en la chimenea adaptada para hacer pasar gases de chimenea colocado adyacente al primer lecho de flujo a través catalítico, un segundo lecho de flujo a través catalítico de una combinación entre el 25 y el 75% de zeolita de sodio y zeolita de calcio que comprende partículas de zeolita de sodio y de calcio natural que tienen la mayoría un tamaño de entre 65 μm y 125 μm a una temperatura por encima del punto de rocío de entre 125 y 500°F y una presión de entre 3 y 200 psi adaptado para reducir óxidos de nitrógeno en los gases de chimenea;

30 (c) proporcionar en la chimenea adaptada para hacer pasar gases de chimenea colocado adyacente al segundo lecho de flujo a través catalítico, un tercer lecho de flujo a través catalítico de zeolita de calcio que comprende partículas de zeolita natural que tienen la mayoría entre 78 μm y 204 μm a una temperatura por encima del punto de rocío de entre 125 y 500°F y una presión de entre 3 y 200 psi adaptado para reducir óxidos de azufre en los gases de chimenea;

35 (d) hacer pasar gases de chimenea seleccionados del grupo que consiste en compuestos volátiles procedentes de la combustión de carbón o de la combustión de gas natural o de un horno de cemento de manera secuencial a través del primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico que recogen, cada uno, materiales en los lechos catalíticos y proporcionando gas que sale del tercer lecho catalítico con una reducción de al menos el 70% en óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno y óxido de carbono; y

40 (e) purgar sólidos y líquidos del primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico haciendo pasar de manera intermitente nitrógeno a través de los lechos para eliminar sólidos y líquidos recogidos a partir de los gases de chimenea por los lechos.

(78) Producto fertilizante producido mediante las etapas de:

45 (a) proporcionar en una chimenea adaptada para hacer pasar gases de chimenea con menos del 7% de oxígeno a su través un primer lecho de flujo a través catalítico de zeolita de calcio que comprende partículas de zeolita natural a una temperatura por encima del punto de rocío de entre 125 y 500°F y una presión de entre 3 y 200 psi adaptado para reducir óxidos de carbono a partir de los gases de chimenea y aumentar los niveles de oxígeno en el gas de chimenea;

50 (b) proporcionar en la chimenea adaptada para hacer pasar gases de chimenea colocado adyacente al primer lecho de flujo a través catalítico, un segundo lecho de flujo a través catalítico de una combinación entre el 25 y el 75% de zeolita de sodio y zeolita de calcio que comprende partículas de zeolita de sodio y de calcio natural de a una temperatura por encima del punto de rocío de entre 125 y 500°F y una presión de entre 3 y 200 psi adaptado para reducir óxidos de nitrógeno a partir de los gases de chimenea y aumentar los niveles de oxígeno en el gas de chimenea;

(c) proporcionar en la chimenea adaptada para hacer pasar gases de chimenea colocado adyacente al segundo

lecho de flujo a través catalítico, un tercer lecho de flujo a través catalítico de zeolita de calcio que comprende partículas de zeolita natural a una temperatura por encima del punto de rocío de entre 125 y 500°F y una presión de entre 3 y 200 psi adaptado para reducir óxidos de azufre en los gases de chimenea y aumentar los niveles de oxígeno en el gas de chimenea; y

- 5 (d) hacer pasar gases de chimenea con menos del 7% de oxígeno seleccionados del grupo que consiste en compuestos volátiles procedentes de la combustión de carbón o de la combustión de gas natural o de un horno de cemento de manera secuencial a través del primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico que recogen, cada uno, materiales en los lechos catalíticos y proporcionando gas que sale del tercer lecho catalítico con una reducción de al menos el 70% en óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno y óxido de carbono y más del 15% de oxígeno.

(79) Producto fertilizante producido mediante las etapas de:

(a) proporcionar un primer lecho de flujo a través catalítico de zeolita de calcio natural con una porosidad de un área de superficie total de no más de 1200 m<sup>2</sup>/g adaptado para reducir óxidos de azufre en un gas de chimenea;

- 15 (b) proporcionar un segundo lecho de flujo a través catalítico de una combinación de zeolita de sodio natural y zeolita de calcio natural con una porosidad de un área de superficie total de no más de 1200 m<sup>2</sup>/g adaptado para reducir óxidos de nitrógeno en un gas de chimenea y la combinación de zeolita de sodio y zeolita de calcio es entre el 25 y el 75%;

- 20 (c) proporcionar un tercer lecho de flujo a través catalítico de zeolita de calcio natural con una porosidad de un área de superficie total de no más de 1200 m<sup>2</sup>/g adaptado para reducir óxidos de carbono y óxidos de mercurio en un gas de chimenea;

- 25 (d) hacer pasar gases de chimenea seleccionados del grupo que consiste en compuestos volátiles procedentes de la combustión de carbón o de la combustión de gas natural de manera secuencial a través del primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico que recogen, cada uno, sólidos y líquidos en los lechos catalíticos y proporcionando gas que sale del tercer lecho catalítico con una reducción de al menos el 90% en óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno y óxido de carbono; y

(e) purgar los sólidos y líquidos recogidos a partir del primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico y recoger dichos sólidos y líquidos purgados del primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico para proporcionar un producto fertilizante.

- 30 (80) Producto fertilizante según la realización 79, en el que los lechos que proporcionan el primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico están colocados, cada uno, entre tamices de entre 150 y 250 de malla.

- 35 (81) Producto fertilizante según la realización 79, en el que además el gas de chimenea se hace pasar a través de un cuarto lecho de flujo a través catalítico antes su paso a través del primer lecho catalítico con una porosidad de un área de superficie total de no más de 1200 m<sup>2</sup>/g adaptado para recoger compuestos de bauxita antes de su paso a través del primer lecho catalítico.

(82) Producto fertilizante según la realización 79, en el que el cuarto lecho de flujo a través catalítico está purgándose con nitrógeno.

(83) Producto fertilizante según la realización 82, en el que el nitrógeno es nitrógeno líquido.

- 40 (84) Producto fertilizante según la realización 79, en el que los gases que salen de una chimenea a partir del tercer lecho catalítico tienen una reducción de al menos el 95% en óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno, óxido de mercurio y óxido de carbono con respecto a los gases de chimenea suministrados al primer lecho de flujo a través catalítico.

- 45 (85) Producto fertilizante según la realización 81, en el que los gases que salen de la chimenea a partir del tercer lecho catalítico tienen una reducción de al menos el 95% en compuestos de bauxita, óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno, óxidos de mercurio y óxido de carbono con respecto a los gases de chimenea suministrados al cuarto lecho de flujo a través catalítico.

**REIVINDICACIONES**

1. Método de limpieza de gases de chimenea que comprende las etapas de:
  - 5 (a) proporcionar en una chimenea adaptada para hacer pasar gases de chimenea a su través un primer lecho de flujo a través catalítico de zeolita de calcio que comprende partículas de zeolita natural que tienen la mayoría un tamaño de entre 44  $\mu\text{m}$  y 64  $\mu\text{m}$  a una temperatura por encima del punto de rocío de entre 51,67 y 260°C (entre 125 y 500°F) y una presión de entre 0,02 y 1,38 MPa (entre 3 y 200 psi) adaptado para reducir óxidos de carbono en los gases de chimenea;
  - 10 (b) proporcionar en la chimenea adaptada para hacer pasar gases de chimenea colocado adyacente al primer lecho de flujo a través catalítico, un segundo lecho de flujo a través catalítico de una combinación entre el 25 y el 75% de zeolita de sodio y zeolita de calcio que comprende partículas de zeolita de sodio y de calcio natural que tienen la mayoría un tamaño de entre 65  $\mu\text{m}$  y 125  $\mu\text{m}$  a una temperatura por encima del punto de rocío de entre 51,67 y 260°C (entre 125 y 500°F) y una presión de entre 0,02 y 1,38 MPa (entre 3 y 200 psi) adaptado para reducir óxidos de nitrógeno en los gases de chimenea;
  - 15 (c) proporcionar en la chimenea adaptada para hacer pasar gases de chimenea colocado adyacente al segundo lecho de flujo a través catalítico, un tercer lecho de flujo a través catalítico de zeolita de calcio que comprende partículas de zeolita natural que tienen la mayoría un tamaño de entre 78  $\mu\text{m}$  y 204  $\mu\text{m}$  a una temperatura por encima del punto de rocío de entre 51,67 y 260°C (entre 125 y 500°F) y una presión de entre 0,02 y 1,38 MPa (entre 3 y 200 psi) adaptado para reducir óxidos de azufre en los gases de chimenea; y
  - 20 (d) hacer pasar gases de chimenea seleccionados del grupo que consiste en compuestos volátiles procedentes de la combustión de carbón o de la combustión de gas natural o de un horno de cemento de manera secuencial a través del primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico que recogen, cada uno, materiales en los lechos catalíticos y proporcionando gas que sale del tercer lecho catalítico con una reducción de al menos el 70% en óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno y óxido de carbono.
- 25 2. Método según la reivindicación 1, que comprende además la etapa de:
  - (e) purgar sólidos y líquidos del primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico haciendo pasar de manera intermitente nitrógeno a través de los lechos para eliminar sólidos y líquidos recogidos a partir de los gases de chimenea por los lechos.
- 30 3. Método según la reivindicación 1 ó 2, en el que el primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico también eliminan del gas de chimenea al menos el 50% de mercurio, preferiblemente al menos el 70% de mercurio, más preferiblemente al menos el 90% de mercurio.
4. Método según la reivindicación 1 ó 2, en el que el primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico están colocados, cada uno, entre tamices de entre 150 y 250 de malla.
- 35 5. Método según la reivindicación 1 ó 2, en el que el primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico se proporcionan, cada uno, en un disco móvil.
6. Método según la reivindicación 1 ó 2, en el que al menos dos series de circulaciones secuenciales a través del primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico se proporcionan, cada una, en paralelo de modo que puede limpiarse gas de chimenea mediante el método a través de una serie de lechos mientras que puede limpiarse la otra serie de lechos.
- 40 7. Método según la reivindicación 1 ó 2, en el que los gases de chimenea que salen del tercer lecho catalítico a través de la chimenea tienen una reducción de al menos el 95% en óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno y óxido de carbono en comparación con los gases de chimenea suministrados al primer lecho de flujo a través catalítico.
- 45 8. Método según la reivindicación 1 ó 2, que comprende además un cuarto lecho de flujo a través catalítico de zeolita de calcio que comprende partículas de zeolita natural con un tamaño de entre 44  $\mu\text{m}$  y 64  $\mu\text{m}$  colocado en la chimenea antes del primer lecho catalítico con una carga eléctrica en dicho cuarto lecho de flujo a través catalítico para recoger compuestos de bauxita a partir de los gases de chimenea antes de pasar a través del primer lecho catalítico.
- 50 9. Método según la reivindicación 8, en el que los gases de chimenea que salen del tercer lecho catalítico a través de la chimenea tienen una reducción de al menos el 95% en compuesto de bauxita, óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno y óxido de carbono en comparación con los gases de chimenea suministrados a través de la chimenea al cuarto lecho de flujo a través catalítico.

10. Método según la reivindicación 1 ó 2, en el que el primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico tienen, cada uno, una porosidad de un área de superficie total de no más de 1200 m<sup>2</sup>/g, preferiblemente no más de 800 m<sup>2</sup>/g.
- 5 11. Método según la reivindicación 8, en el que el primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico, el tercer lecho catalítico y el cuarto lecho catalítico tienen, cada uno, una porosidad de un área de superficie total de no más de 1200 m<sup>2</sup>/g, preferiblemente no más de 800 m<sup>2</sup>/g.
12. Método según la reivindicación 1 ó 2, en el que la chimenea está adaptada para hacer pasar gases de chimenea con menos del 7% de oxígeno.
- 10 13. Método según la reivindicación 2, en el que el primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico se purgan con nitrógeno líquido para eliminar los sólidos y líquidos recogidos a partir de gas de chimenea por los lechos.
- 15 14. Método según la reivindicación 2, en el que el primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico se proporcionan, cada uno, en un disco móvil de manera que los gases de chimenea en la etapa (d) pueden hacerse pasar de manera continua a través del primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico para proporcionar la recogida de sólidos y/o líquidos a partir de los gases de chimenea mientras que otras partes del mismo lecho o lechos similares se purgan con nitrógeno para eliminar los sólidos y líquidos del gas de chimenea por los lechos.
- 20 15. Método según la reivindicación 8, en el que el cuarto lecho de flujo a través catalítico está en un disco rotatorio de modo que los gases de chimenea se mueven de manera continua a través del cuarto lecho mientras que otras partes del mismo lecho o lecho similar se purgan con nitrógeno para eliminar sólidos y líquidos recogidos a partir del gas de chimenea por el cuarto lecho.
16. Método según la reivindicación 14 ó 15, en el que el nitrógeno es nitrógeno líquido.
17. Método según la reivindicación 1 ó 2, que comprende además la etapa de producir un producto fertilizante.
18. Aparato para limpiar gases de chimenea que comprende:
- 25 (a) un primer lecho de flujo a través catalítico de zeolita de calcio natural con una porosidad de un área de superficie total de no más de 1200 m<sup>2</sup>/g adaptado para reducir óxidos de azufre colocado en una chimenea de escape;
- 30 (b) un segundo lecho de flujo a través catalítico de una combinación de zeolita de sodio natural y zeolita de calcio natural con una porosidad de un área de superficie total de no más de 1200 m<sup>2</sup>/g adaptado para reducir óxidos de nitrógeno colocado en la chimenea de escape por encima del primer lecho;
- 35 (c) un tercer lecho de flujo a través catalítico de zeolita de calcio natural con una porosidad de un área de superficie total de no más de 1200 m<sup>2</sup>/g adaptado para reducir óxidos de carbono y óxidos de mercurio colocado en la chimenea de escape por encima del segundo lecho; y
- (d) estando la chimenea de escape adaptada para proporcionar un flujo de gas seleccionado del grupo que consiste en compuestos volátiles procedentes de la combustión de carbón o de la combustión de gas natural de manera secuencial a través del primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico que recogen, cada uno, sólidos en los lechos catalíticos y proporcionando gas que sale del tercer lecho catalítico con una reducción de al menos el 70% en óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno y óxido de carbono.
- 40 19. Aparato según la reivindicación 18, en el que el primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico están colocados, cada uno, entre tamices de entre 150 y 250 de malla.
20. Aparato según la reivindicación 18, en el que la combinación de zeolita de sodio natural y zeolita de calcio natural en el segundo lecho catalítico es entre el 25 y el 75%.
- 45 21. Aparato según la reivindicación 18, en el que el primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico se proporcionan, cada uno, en discos móviles.
22. Aparato según la reivindicación 18, en el que el primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico se proporcionan, cada uno, en discos móviles de manera que los gases de chimenea en el elemento (d) pueden hacerse pasar de manera continua a través del primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico para proporcionar la recogida de sólidos y/o líquidos mientras que otras partes o lechos de composiciones similares se purgan con nitrógeno para recoger los sólidos y/o líquidos a partir de los lechos.
- 50 23. Aparato según la reivindicación 18, en el que el primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer

lecho catalítico están adaptados para purgarse con nitrógeno líquido para recoger los sólidos y/o líquidos a partir de los lechos.

- 5 24. Aparato según la reivindicación 18, en el que un cuarto lecho de flujo a través catalítico se proporciona en el escape por debajo del primer lecho catalítico con una porosidad de un área de superficie total de no más de 1200 m<sup>2</sup>/g adaptado para recoger compuestos de bauxita antes su paso a través del primer lecho catalítico.
25. Aparato según la reivindicación 24, en el que el cuarto lecho de flujo a través catalítico está colocado en un disco móvil de modo que los gases de chimenea se mueven de manera continua a través del mismo mientras que otras partes del mismo lecho o lecho similar se purgan con nitrógeno.
26. Aparato según la reivindicación 25, en el que el nitrógeno es nitrógeno líquido.
- 10 27. Aparato según la reivindicación 18, en el que el primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico y el tercer lecho catalítico tienen, cada uno, una porosidad de un área de superficie total de no más de 800 m<sup>2</sup>/g.
28. Aparato según la reivindicación 24, en el que el primer lecho catalítico, el segundo lecho catalítico, el tercer lecho catalítico y el cuarto lecho catalítico tienen, cada uno, una porosidad de un área de superficie total de no más de 800 m<sup>2</sup>/g.
- 15 29. Aparato según la reivindicación 18, en el que el escape está adaptado para hacer salir desde el tercer lecho catalítico gases que tienen una reducción de al menos el 95% en óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno, óxido de mercurio y óxido de carbono en comparación con los gases de chimenea suministrados al primer lecho de flujo a través catalítico.
- 20 30. Aparato según la reivindicación 24, en el que la chimenea está adaptada para hacer salir desde el tercer lecho catalítico gases con una reducción de al menos el 95% en compuestos de bauxita, óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno, óxidos de mercurio y óxido de carbono con respecto a los gases de chimenea suministrados al cuarto lecho de flujo a través catalítico.
- 25 31. Aparato según la reivindicación 18, en el que la zeolita de calcio natural en el primer lecho catalítico comprende partículas de zeolita natural que tienen la mayoría un tamaño de entre 44 μm y 64 μm, y/o en el que la combinación de zeolita de sodio y zeolita de calcio en el segundo lecho catalítico comprende partículas de zeolita de sodio y de calcio natural que tienen la mayoría un tamaño de entre 65 μm y 125 μm, y/o en el que la zeolita de calcio en el tercer lecho comprende partículas de zeolita natural que tienen la mayoría un tamaño de entre 78 μm y 204 μm.

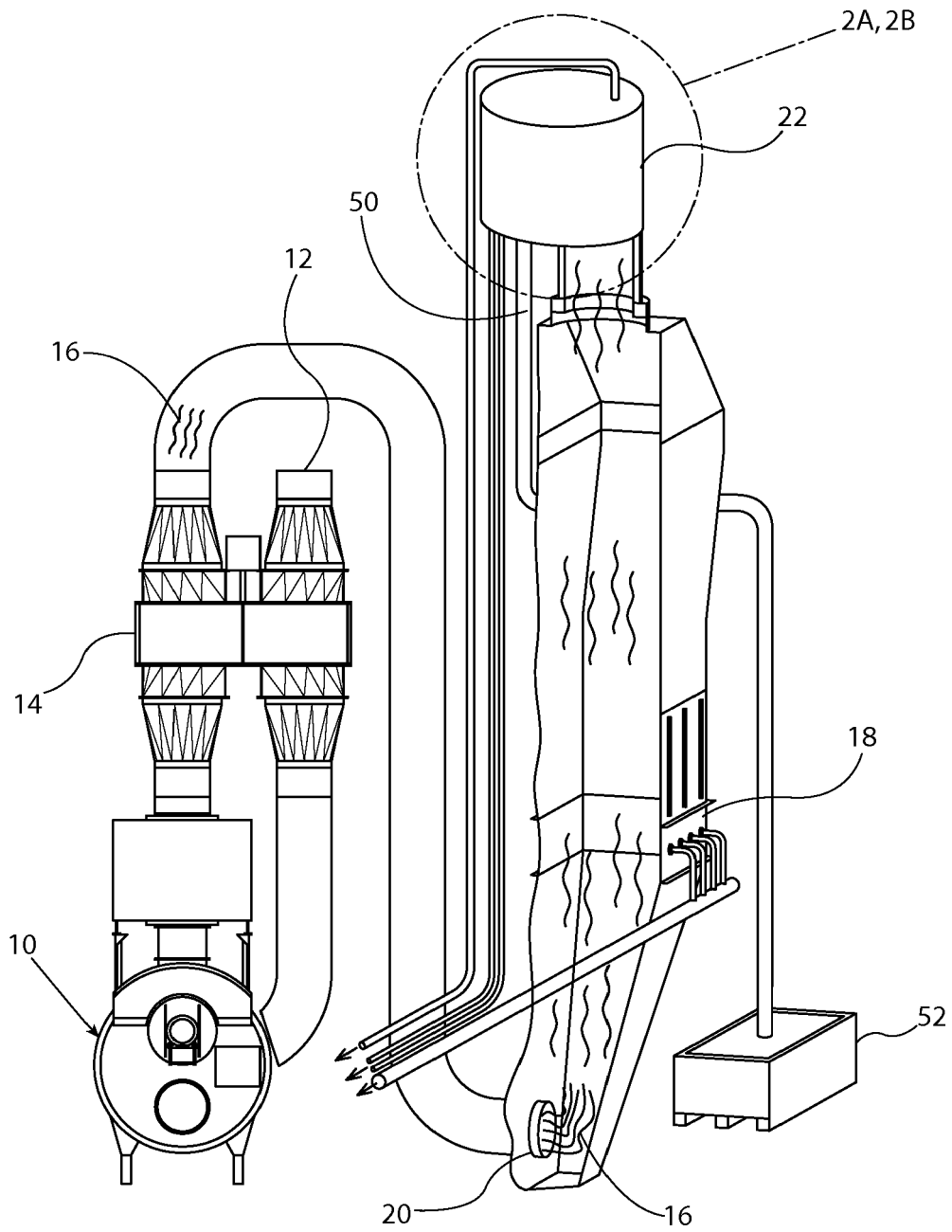


FIG. 1

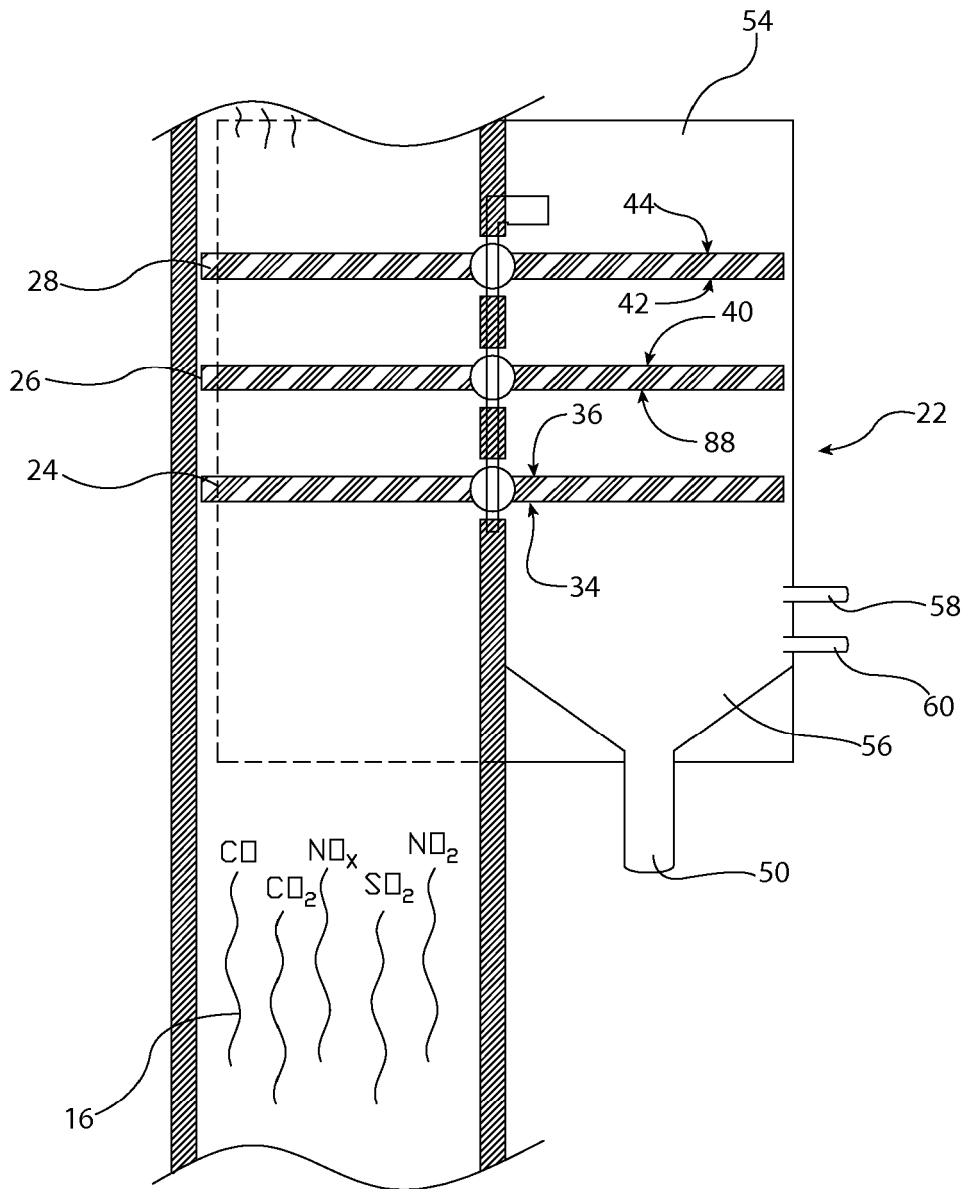


FIG. 2A



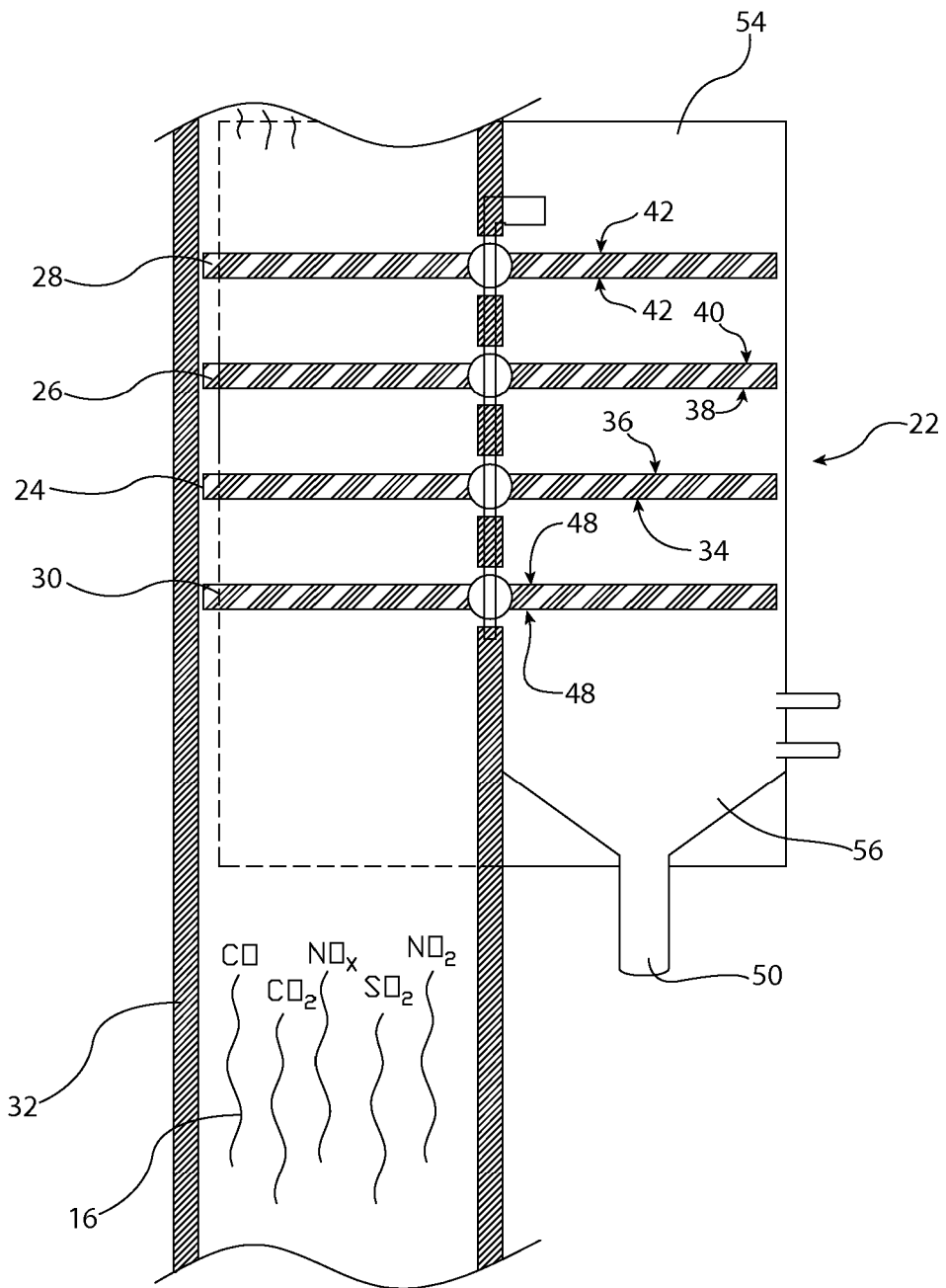


FIG. 2B

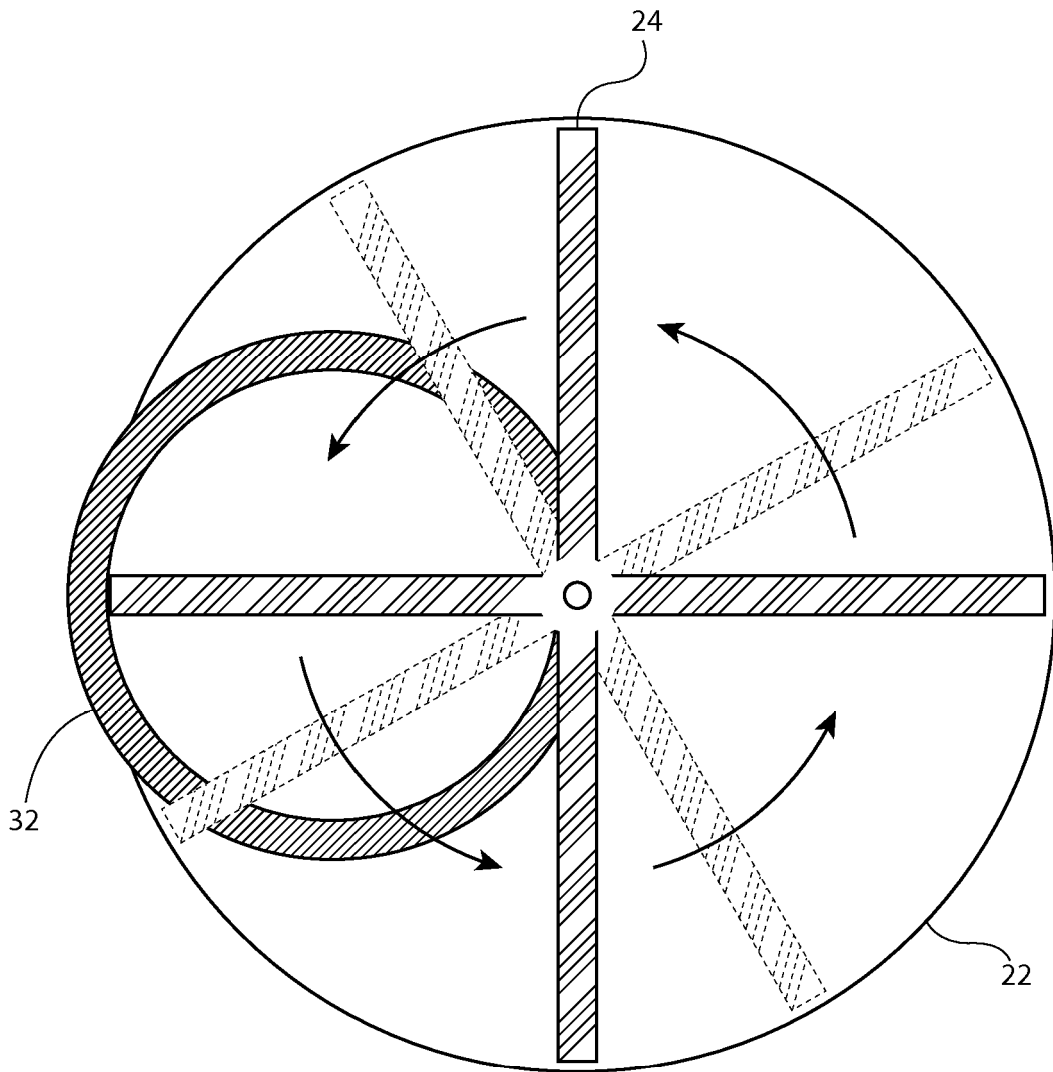


FIG. 3

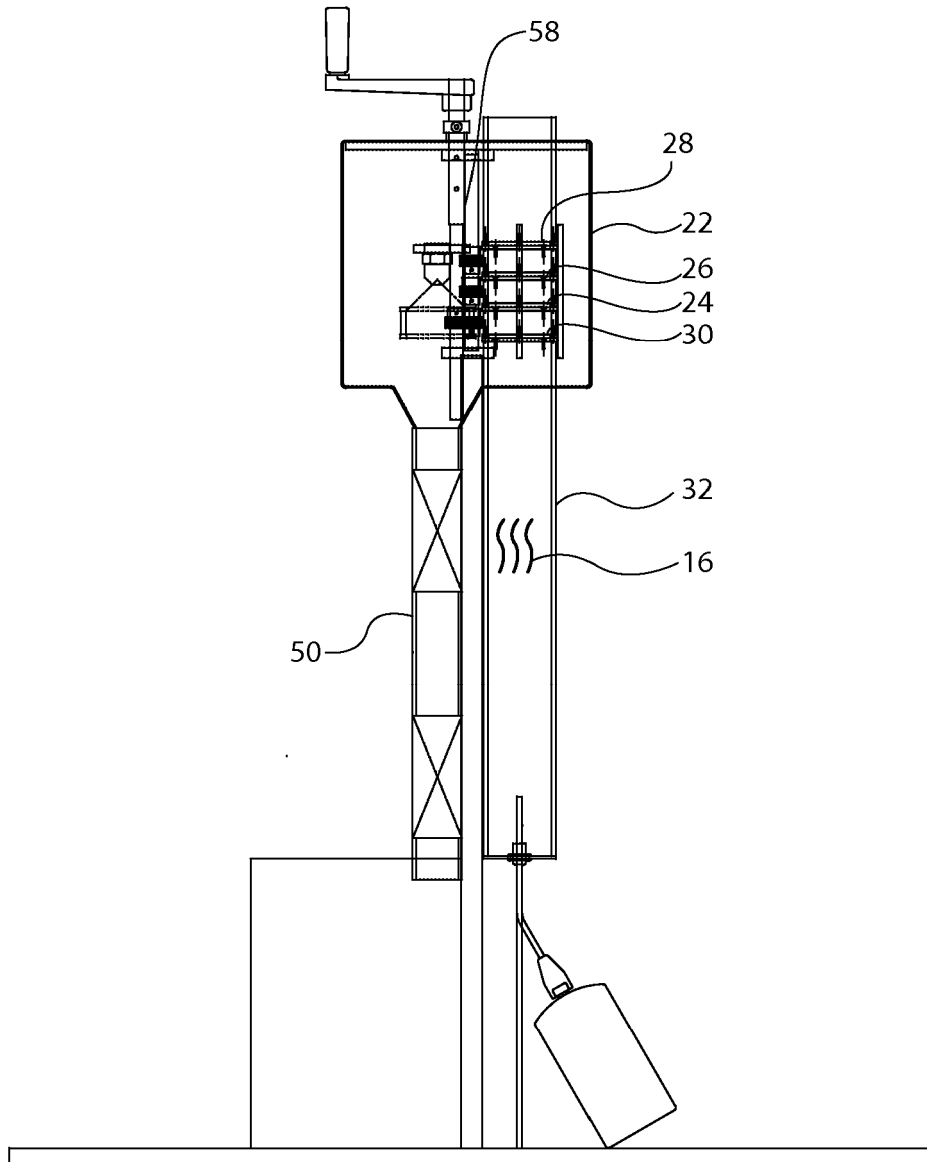


FIG. 4

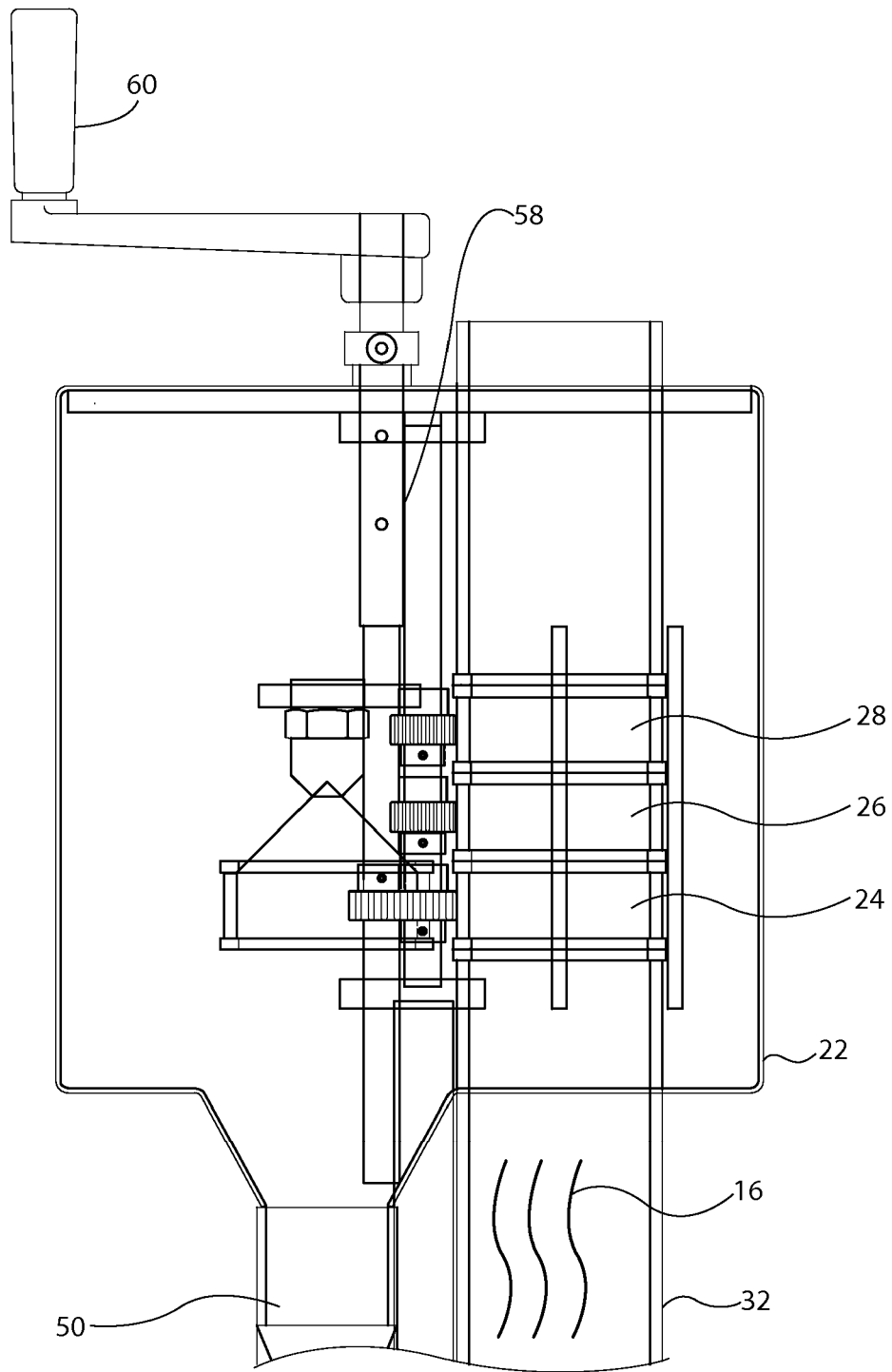


FIG. 5

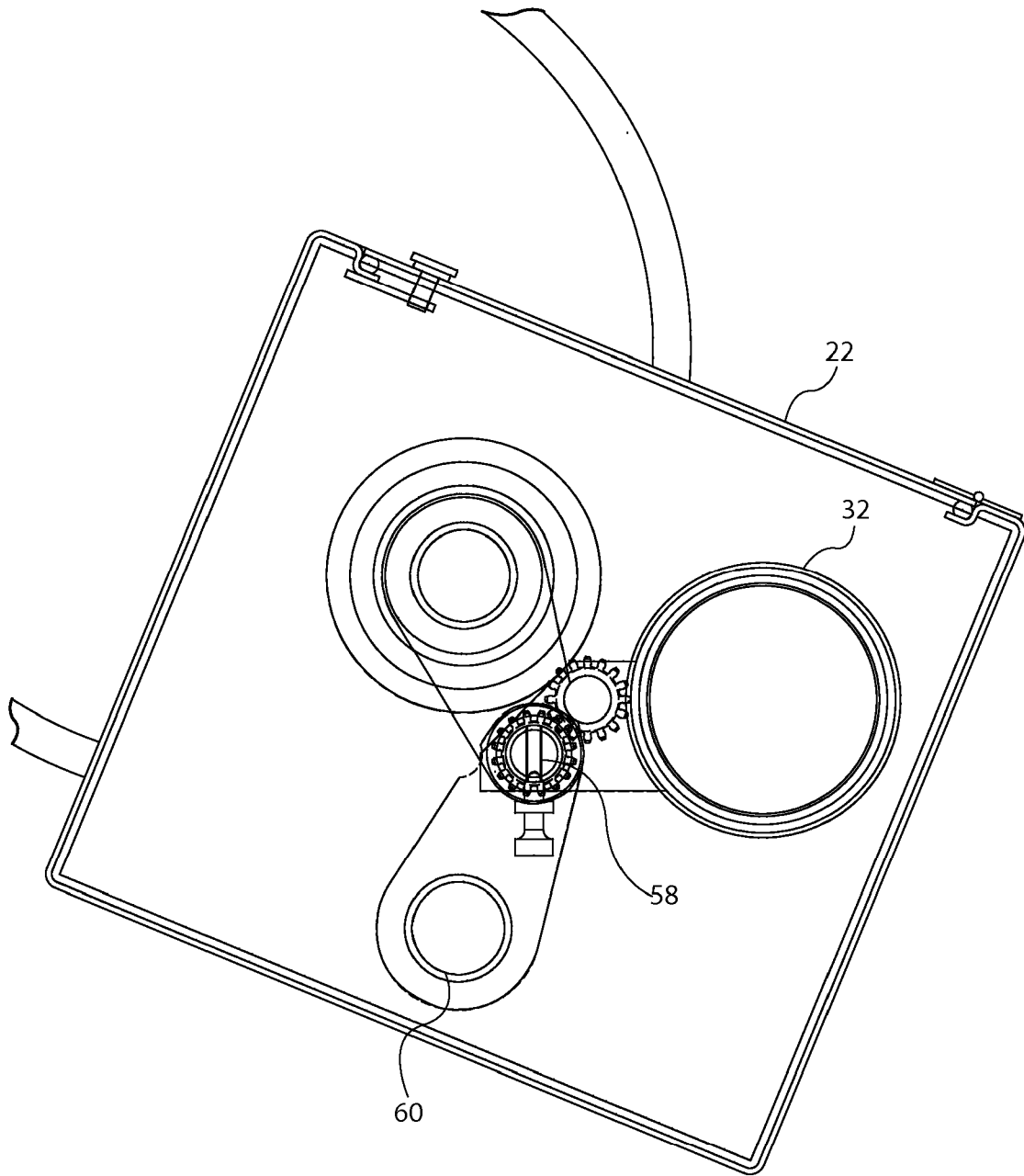
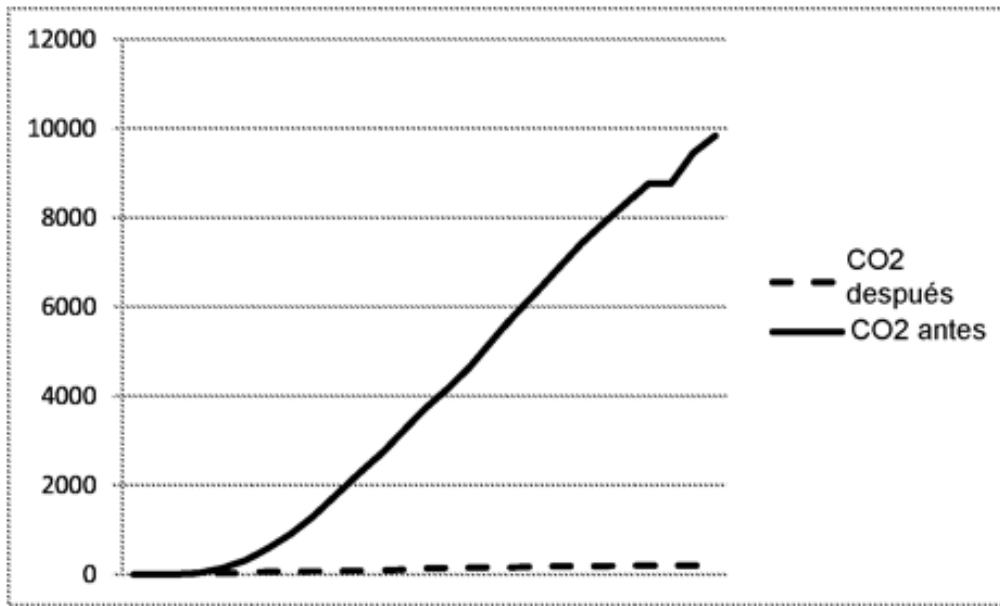
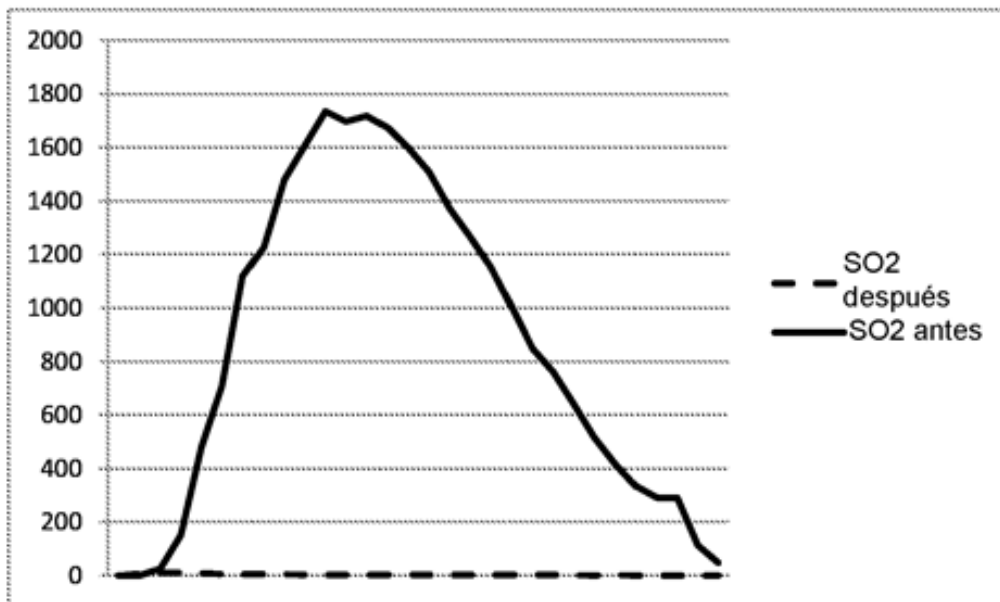


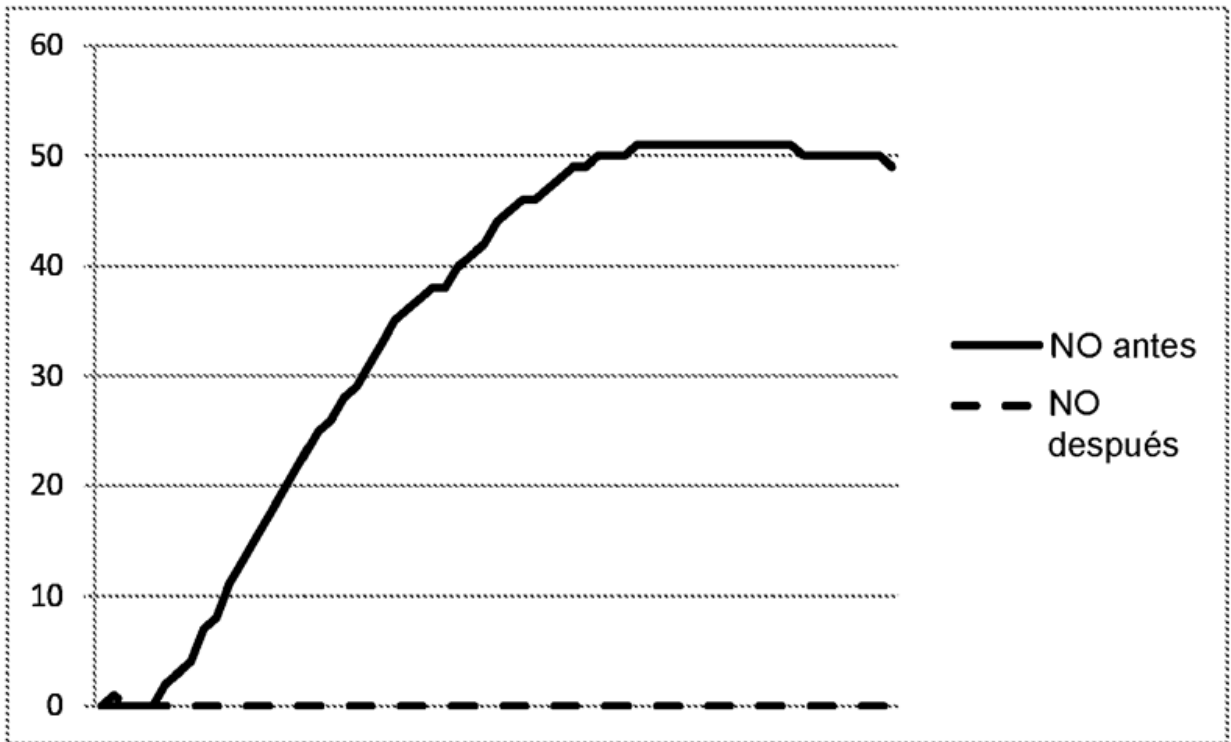
FIG. 6



**FIG. 7A**



**FIG. 7B**



**FIG. 7C**