

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 718 228**

51 Int. Cl.:

**B01D 53/46** (2006.01)

**B01D 53/86** (2006.01)

**B01J 20/12** (2006.01)

**B01J 20/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.10.2011 E 16187128 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.01.2019 EP 3156117**

54 Título: **Método para protección de catalizador SCR y control de emisiones múltiples**

30 Prioridad:

**21.10.2010 US 909753**

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

**28.06.2019**

73 Titular/es:

**THE BABCOCK & WILCOX COMPANY (100.0%)  
20 S. Van Buren Avenue  
Barberton, OH 44203-0351, US**

72 Inventor/es:

**GADGIL, MANDAR R.;  
JANKURA, BRYAN J. y  
GHORISHI, BEHROOZ SEYED**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 718 228 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Método para protección de catalizador SCR y control de emisiones múltiples

## 5 Campo y antecedentes

La presente invención se refiere generalmente al campo del equipamiento para el control de emisiones de calderas, calentadores, hornos, u otros dispositivos generadores de gases de escape, o gases de combustión (por ejemplo, los ubicados en centrales eléctricas, plantas de transformación, etc.) y, en particular, pero no exclusivamente, a un método nuevo y útil para reducir o prevenir el envenenamiento y/o contaminación de un catalizador SCR. En otra realización, el método de la presente invención se diseña para proteger el catalizador SCR.

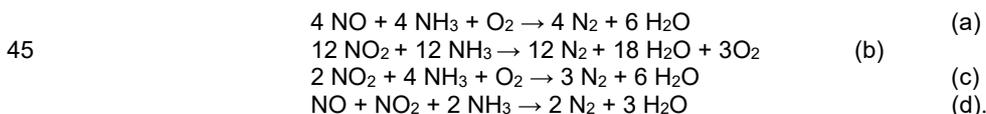
NO<sub>x</sub> se refiere a las emisiones acumuladas de óxido nítrico (NO), dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>) y cantidades traza de otras especies de óxido de nitrógeno generadas durante una combustión. La combustión de cualquier combustible fósil genera cierto nivel de NO<sub>x</sub> debido a las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

La tecnología SCR se usa ampliamente para controlar las emisiones de NO<sub>x</sub> de las fuentes de combustión. Esta tecnología se ha usado ampliamente en Japón para el control de NO<sub>x</sub> de calderas industriales desde finales de la década de 1970, y en Alemania desde finales de la década de 1980, y en los Estados Unidos desde la década de 1990. Los SCR de escala industrial se han diseñado para operar principalmente en el intervalo de temperatura de 260 °C a 482 °C (500 °F a 900 °F), pero lo más frecuentemente en el intervalo de 289 °C a 399 °C (550 °F a 750 °F). Los SCR se diseñan por lo general para cumplir con una eficacia de reducción de NO<sub>x</sub> especificada con un desprendimiento de amoníaco permisible máximo. El desprendimiento de amoníaco es la concentración, expresada en partes por millón en volumen, de amoníaco sin reaccionar que sale del SCR.

Para detalles adicionales con respecto a las tecnologías de retirada de NO<sub>x</sub> usadas en industrias industriales y de generación de energía, se remite al lector a *Steam/its generation and use*, 41ª edición, Kitto y Stultz, Eds., Copyright 2005, The Babcock & Wilcox Company, Barberton, Ohio, EE.UU., particularmente al capítulo 34 - *Nitrogen Oxides Control*.

Las normas promulgadas por la EPA prometen aumentar la proporción de calderas industriales equipadas con SCR. Los SCR se diseñan generalmente para una eficacia máxima de aproximadamente un 90 %. Este límite no está fijado por ningún límite teórico con respecto a la capacidad del SCR para conseguir mayores niveles de destrucción de NO<sub>x</sub>. Por el contrario, es un límite práctico fijado para evitar niveles excesivos de desprendimiento de amoníaco. Este problema se explica cómo sigue a continuación.

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



Las reacciones de catálisis anteriores se producen usando un catalizador adecuado. Se discuten catalizadores adecuados, por ejemplo, en los documentos de Patente de Estados Unidos con números 5.540.897; 5.567.394; y 5.585.081 de Chu *et al.* Las formulaciones de catalizador entran generalmente dentro de una de tres categorías: metal base, zeolita y metal precioso.

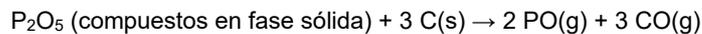
Los catalizadores de metal base usan óxido de titanio con pequeñas cantidades de vanadio, molibdeno, tungsteno o una combinación de otros agentes químicos activos diversos. Los catalizadores de metal base son selectivos y operan en un intervalo de temperatura específico. La mayor desventaja de los catalizadores de metal base es su potencial para oxidar SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub>; el grado de oxidación varía basándose en la formulación química del catalizador. Las cantidades de SO<sub>3</sub> que se forman pueden reaccionar con el remanente de amoníaco para formar diversas sales de sulfato de amonio.

Los catalizadores de zeolita son materiales de aluminosilicato que funcionan de forma similar a los catalizadores de metal base. Una ventaja potencial de los catalizadores de zeolita es su mayor temperatura de operación de aproximadamente 521 °C (970 °F). Estos catalizadores también pueden oxidar SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub> y se deben equiparar cuidadosamente a las condiciones de los gases de escape.

65

Los catalizadores de metal precioso se fabrican generalmente a partir de platino y rodio. Los catalizadores de metal precioso también requieren una consideración cuidadosa de los constituyentes de los gases de escape y las temperaturas de operación. Aunque son eficaces en la reducción de NO<sub>x</sub>, estos catalizadores también actúan como catalizadores oxidantes, convirtiendo CO en CO<sub>2</sub> en condiciones de temperatura apropiadas. Sin embargo, la oxidación de SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub> y los altos costes de material a menudo hacen menos atractivos los catalizadores de metal precioso.

Como conoce el experto en la materia, diversos catalizadores SCR experimentan envenenamiento cuando se contaminan con diversos compuestos que incluyen, pero no se limitan a, ciertos compuestos de fósforo tales como óxido fosforoso (PO) o pentóxido de fósforo (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Además, se conoce que ciertos compuestos que contienen potasio (K), sodio (Na) y fósforo (P) que se encuentran en, o se generan por, diversos combustibles basados en carbón, causan una rápida desactivación del catalizador SCR en unidades a escala completa y también en unidades de corriente retrógrada. En estos combustibles, el potasio y sodio están principalmente en forma de compuestos inorgánicos unidos orgánicamente, o sales solubles en agua (véase, por ejemplo, Steenari *et al.*; Energy and Fuels; vol. 18 (2004) 6, pág. 1870 a 1876). Esta forma de asociación al combustible hace muy fácil que el potasio y el sodio se vaporicen durante la combustión. El combustible también puede contener fósforo cuando está unido orgánicamente (como en el caso de la biomasa) o unido inorgánicamente (como en el caso del carbón de la cuenca del río Powder (PRB)). El fósforo se libera en la fase gaseosa debido a la reacción de reducción carbotérmica que sucede durante la combustión del carbón que sigue a continuación:



(véase, por ejemplo, Hino, *et al.*; ISIJ International, vol. 48 (2008) 7, pág. 912 a 917). De especial preocupación con la biomasa, el fósforo se libera en la fase gaseosa como resultado del propio proceso de combustión independientemente de si la combustión es gradual o no es gradual dado que el fósforo está asociado orgánicamente con/al combustible.

Más particularmente, dado que los catalizadores SCR se exponen a los gases de escape cargados de polvo, existen numerosos mecanismos que incluyen cegado, enmascaramiento y envenenamiento que desactivan el catalizador y causan una disminución en el rendimiento de catalizador a lo largo del tiempo. El veneno de catalizador más común encontrado cuando se quema carbón doméstico del este (es decir, carbón extraído en el este de los Estados Unidos) es el arsénico. El veneno de catalizador más común encontrado cuando se quema carbón doméstico del oeste (es decir, carbón extraído en el oeste de la Estados Unidos) es fósforo y el sulfato de calcio es el mecanismo de enmascaramiento más común. Los venenos de catalizador más comunes encontrados cuando se quema biomasa son por lo general potasio y sodio, o compuestos que contienen potasio y sodio. Un método para reciclar el catalizador usado es el proceso denominado regeneración, lavado o rejuvenecimiento. Las etapas iniciales del proceso de regeneración implican la retirada de estos compuestos químicos tóxicos mediante el procesamiento del catalizador a través de diversos baños químicos en los que son solubles los venenos. Aunque este proceso de tratamiento proporciona un excelente trabajo de retirada de los venenos deseados, produce aguas residuales con concentraciones muy altas de arsénico.

Además, como conoce el experto en la materia, la tecnología de reducción catalítica selectiva (SCR) se usa ampliamente para controlar las emisiones de NO<sub>x</sub> de fuentes de combustión a altas temperaturas (289 °C a 399 °C (550 °F a 750 °F)). La tecnología SCR de alta temperatura se ha usado en Japón para el control de NO<sub>x</sub> de calderas industriales desde finales de la década de 1970, en Alemania desde finales de la década de 1980, en Estados Unidos desde la década de 1990 y en China desde el año 2000. La función del sistema SCR es hacer reaccionar NO<sub>x</sub> con amoníaco (NH<sub>3</sub>) y oxígeno para formar nitrógeno molecular y agua. Debido a los requisitos previstos de límites inferiores de emisiones de NO<sub>x</sub> existe la necesidad creciente de controlar las emisiones de NO<sub>x</sub> de las centrales eléctricas de carbón de combustión de lignito en los Estados Unidos y Canadá. Algunas unidades de combustión de lignito ya están en proceso de modernización con SCR para controlar NO<sub>x</sub>. Otras unidades tendrán que seguir esta adecuación en un futuro cercano. También existe una tendencia creciente en la combustión conjunta de carbón y biomasa entre las unidades existentes con o sin SCR. Algunas unidades más antiguas están cambiando completamente del quemado de carbón pulverizado a la combustión de biomasa pulverizada. Estas unidades, incluso solo de combustión de biomasa o de combustión conjunta de carbón y biomasa, tendrán que cumplir estrictas emisiones de NO<sub>x</sub>. El método más eficaz para cumplir los bajos requisitos de emisión de NO<sub>x</sub> es mediante la tecnología SCR. El problema principal en el rendimiento de SCR en estas unidades es la desactivación del catalizador. Tanto los combustibles de lignito como los de biomasa tienen potasio, sodio y fósforo y/o diversos compuestos de potasio, sodio y fósforo que son venenos conocidos de catalizadores. Estos venenos atacan el catalizador dando como resultado la desactivación del catalizador a lo largo de un período de tiempo, acortando de ese modo el ciclo de vida activa del catalizador. Como consecuencia de la desactivación, el catalizador no puede funcionar para llevar a cabo la reducción de NO<sub>x</sub> de forma tan eficaz durante un período prolongado de tiempo. En este contexto, la desactivación reduce el ciclo de vida eficaz de un catalizador y como consecuencia se necesitan cambios de catalizador más frecuentes para el cumplimiento de NO<sub>x</sub>. Sin embargo, existen algunos proveedores de catalizadores que reivindican la resistencia al envenenamiento por arsénico de sus catalizadores mediante el uso de molibdeno en la formulación del catalizador, aunque hasta la fecha no se ha comercializado ningún catalizador que

resista el envenenamiento con diversos compuestos de potasio, sodio y fósforo, sus especies elementales, o sus especies iónicas.

5 Además, más allá del control de las emisiones de NO<sub>x</sub>, se deben considerar y/o cumplir otros controles de emisiones con el fin de cumplir diversas normas de estados, EPA y/o la Ley de Aire Limpio. Algunos otros controles de emisiones que necesitan considerarse para calderas, calentadores, hornos, u otros dispositivos generadores de gases de escape, o gases de combustión (por ejemplo, los ubicados en centrales eléctricas, plantas de transformación, etc.) incluyen, pero no se limitan a, mercurio, SO<sub>x</sub>, y ciertos materiales formados por partículas.

10 El documento de Patente EP1 923 135 A1 divulga catalizadores SCR resistentes a álcalis. Estos catalizadores se componen de

a) un soporte superácido poroso formado, y

15 b) un componente catalítico de óxido metálico depositado en el soporte seleccionado de Cu, V, Fe, Cr, Mo y mezclas de los mismos.

20 El documento W. A. Punjak, F. Shadman; ENERGY & FUELS, vol. 2, n.º 5, septiembre de 1988, páginas 702-708 divulga sorbentes de aluminosilicato para el control de vapores de álcali durante la combustión y gasificación del carbón.

El documento Tran Q K *et al.*, ENERGY & FUELS, vol. 18, n.º 6, noviembre de 2004, páginas 1870-1876 se refiere a la captura de potasio y cadmio con caolín en atmósferas oxidantes y reductoras.

25 El documento Steven A. Benson *et al.*, FUEL PROCESSING TECHNOLOGY, vol. 86, n.º 5, 25 de febrero de 2005 se refiere al rendimiento de catalizadores SCR en cinco gases procedentes de carbones subbituminosos y de lignito.

30 Teniendo en cuenta lo expuesto anteriormente, existe la necesidad de un método que proporcione un método y/o sistema económico y adecuado con el medio ambiente para retirar compuestos gaseosos de potasio, sodio y fósforo, sus especies elementales, o sus especies iónicas de un proceso de combustión antes de que cualquier compuesto de fósforo envenene el catalizador en un SCR.

#### Sumario

35 La presente divulgación se refiere generalmente al campo del equipamiento para el control de emisiones de calderas, calentadores, hornos, u otros dispositivos generadores de gases de escape, o gases de combustión (por ejemplo, los ubicados en centrales eléctricas, plantas de transformación, etc.) y, en particular, a un método nuevo y útil para reducir o prevenir el envenenamiento y/o la contaminación de un catalizador SCR. En otra realización, el método se puede diseñar para proteger un catalizador SCR.

40 Por lo tanto, la presente invención un método para aumentar la vida activa de un catalizador SCR, comprendiendo el método las etapas de: (a) proporcionar al menos un compuesto de arcilla que porta caolín a una zona de combustión o corriente de gases de escape de un horno, o caldera, antes de la entrada de los gases de escape en un SCR en el que el compuesto de arcilla que porta caolín comprende al menos un 25 por ciento en peso de caolín; y (b) permitir que el al menos un compuesto que porta caolín reaccione con cualquier compuesto gaseoso de potasio y/o sodio, o compuesto que contenga potasio y/o sodio presente en la zona de combustión o los gases de escape antes de la entrada de los gases de escape en el SCR.

50 En otro aspecto de las presentes enseñanzas, el compuesto de arcilla que porta caolín se selecciona entre uno o más de arcillas que contienen de arcilla caolinita, caolinita.

También se describe en el presente documento un método para secuestrar uno o más compuestos de potasio y/o sodio, o compuestos que contienen potasio y/o sodio, en forma de uno o más compuestos menos reactivos que contienen aluminosilicato sódico, o aluminosilicato potásico, comprendiendo el método las etapas de: (A) proporcionar al menos un compuesto que porta caolín a una zona de combustión o corriente de gases de escape de un horno, o caldera; y (B) permitir que el al menos un compuesto que porta caolín reaccione con cualquier compuesto de potasio y/o sodio, o compuesto que contenga potasio y/o sodio presente en la zona de combustión o los gases de escape para formar uno o más compuestos menos reactivos de aluminosilicato sódico o aluminosilicato potásico.

60 En otro aspecto de las presentes enseñanzas, se puede proporcionar un método para aumentar la vida activa de un catalizador SCR mientras se controla concurrentemente el mercurio en un gas, comprendiendo el método las etapas de: (I) proporcionar al menos un compuesto de arcilla que porta caolín a una zona de combustión o corriente de gases de escape de un horno, o caldera, antes de la entrada de los gases de escape en un SCR en el que el compuesto de arcilla que porta caolín comprende al menos un 25 por ciento en peso de caolín; (II) proporcionar al menos un compuesto de haluro que porta hierro a una zona de combustión o corriente de gases de escape de un

horno, o caldera, antes de la entrada de los gases de escape en un SCR; (III) permitir que la parte de caolín del al menos un compuesto que porta caolín reaccione con cualquier compuesto gaseoso de potasio y/o sodio, o compuesto que contenga potasio y/o sodio presente en la zona de combustión o los gases de escape antes de la entrada de los gases de escape en el SCR; (IV) permitir que la parte de hierro del al menos un compuesto de haluro que porta hierro reaccione con cualquier compuesto gaseoso de fósforo, o compuesto que contenga fósforo presente en la zona de combustión o los gases de escape antes de la entrada de los gases de escape en el SCR; y (V) permitir que la parte de haluro del al menos un compuesto de haluro que porta hierro reaccione con cualquier compuesto gaseoso de mercurio, o compuesto que contenga mercurio, presente en la zona de combustión o gases de escape.

También se describe en el presente document un método para secuestrar uno o más compuestos de potasio y/o sodio, o compuestos que contienen potasio y/o sodio, en forma de uno o más compuestos menos reactivos que contienen aluminosilicato sódico, o que contienen aluminosilicato potásico, así como secuestrar uno o más compuestos de fósforo, o compuestos que contienen fósforo, en forma de uno o más compuestos menos reactivos que contienen hierro-fósforo mientras se secuestra concurrentemente mercurio, comprendiendo el método las etapas de: (1) proporcionar al menos un compuesto que porta caolín a una zona de combustión o corriente de gases de escape de un horno, o caldera; (2) proporcionar al menos un compuesto de haluro que porta hierro a una zona de combustión o corriente de gases de escape de un horno, o caldera; (3) permitir que la parte de caolín del al menos un compuesto que porta caolín reaccione con cualquier compuesto gaseoso de potasio y/o sodio, o compuesto que contenga potasio y/o sodio presente en la zona de combustión o gases de escape para formar uno o más compuestos menos reactivos que contienen aluminosilicato sódico, o que contienen aluminosilicato potásico; (4) permitir que la parte de hierro del al menos un compuesto de haluro que porta hierro reaccione con cualquier compuesto gaseoso de fósforo, o compuesto que contenga fósforo, presente en la zona de combustión o los gases de escape para formar uno o más compuestos menos reactivos que contienen hierro-fósforo; y (5) permitir que la parte de haluro del al menos un compuesto de haluro que porta hierro reaccione con cualquier compuesto gaseoso de mercurio, o compuesto que contenga mercurio, presente en la zona de combustión o gases de escape.

Diversas características o combinaciones de las mismas proporcionadas por las presentes enseñanzas se señalan particularmente en las reivindicaciones anexas a y que forman parte de la presente divulgación. Para una mejor comprensión de las enseñanzas, sus ventajas operativas y los objetivos específicos conseguidos con sus usos, se hace referencia a las figuras acompañantes y la materia descriptiva en cuyos ejemplos se ilustran.

#### Breve descripción de las figuras

La única FIGURA es una representación esquemática de una instalación de combustión de combustibles fósiles con un sistema SCR, y que incluye un sistema para practicar los métodos de las presentes enseñanzas.

Aunque las presentes enseñanzas son susceptibles de diversas modificaciones y formas alternativas, se muestran realizaciones específicas a modo de ejemplo en las figuras y se describen en el presente documento con detalle. Se debería sobreentender, sin embargo, que no se pretende que los dibujos y la descripción detallada de ellos limiten la invención a la forma particular divulgada, sino que, por el contrario, la invención ha de cubrir todas las modificaciones, equivalentes y alternativas que recaigan dentro del alcance de la presente invención tal como se define mediante las reivindicaciones adjuntas.

#### Descripción

Aunque la presente divulgación se describirá en términos de sistemas SCR que usan amoníaco como agente reductor de NO<sub>x</sub>, dado que el amoníaco se prefiere frecuentemente por razones económicas, la presente invención no se limita a sistemas basados en amoníaco. Los conceptos de la presente invención se pueden usar en cualquier sistema que use un compuesto amoniacal. Como se usa en la presente divulgación, compuesto amoniacal es una expresión que pretende incluir compuestos tales como urea, sulfato de amonio, ácido cianúrico, y aminas orgánicas, así como amoníaco (NH<sub>3</sub>). Estos compuestos se podrían usar como agentes reductores además del amoníaco pero, como se ha mencionado anteriormente, se prefiere frecuentemente el amoníaco por razones económicas. También se pueden usar algunos compuestos no amoniacales tales como monóxido de carbono o metano, pero con pérdida de eficacia.

Como se usa en el presente documento, las expresiones "compuesto o compuestos que portan" y "compuesto compuestos que contienen" se usan de forma intercambiable. Por ejemplo, se pretende que las expresiones "compuesto que porta caolín" y "compuesto que contiene caolín" sean equivalentes y, como se ha indicado anteriormente, se utilizan de forma intercambiable. Como resultará evidente, esta distinción se aplica por igual a todos los términos que utilizan las mismas construcciones indicadas en el presente documento. Además, como se usa en el presente documento, la expresión "fase gaseosa" incluye y/o engloba tanto un compuesto, o compuestos, en estado gaseoso como el mismo compuesto, o compuestos, en estado de aerosol. Además, como se usa en el presente documento, el término "especie" incluye tanto un compuesto y/o un elemento en una forma/estado iónico como un compuesto y/o un elemento en una forma/estado atómico.

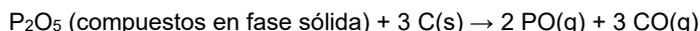
Aunque la presente divulgación se describe con respecto a una caldera, o caldera de combustible fósil, la invención no se limita únicamente a esto. En su lugar, la presente invención se puede aplicar a cualquier fuente de combustión que genere NO<sub>x</sub> independientemente de si tal fuente de combustión se utiliza junto con una caldera, o un generador de vapor. Por ejemplo, la presente invención se podría usar en combinación con un horno, un calentador, o cualquier otro tipo de proceso de combustión que genere, total o parcialmente, gases de escape o gases de combustión que contienen NO<sub>x</sub>. Por lo tanto, la descripción posterior se ha de interpretar como meramente a modo de ejemplo.

Como se ilustra en la FIGURA, las presentes enseñanzas se pueden aplicar a una instalación de caldera que emplea desulfurización de gases de escape en húmedo (WFGD o lavador en húmedo) para la retirada de óxidos de azufre de los gases de escape, como se muestra en la parte superior derecha de la FIGURA. En esta configuración, el lavador en húmedo está precedido por lo general (con respecto a la dirección del flujo de gases de escape a través del sistema) por un dispositivo de recogida de materiales formados por partículas (PCD), ventajosamente un filtro de mangas de filtro de tejido (FF), o un precipitador electrostático (ESP). Si se desea, también se puede proporcionar un precipitador electrostático en húmedo (ESP en húmedo o WESP) que se puede proporcionar como etapa final de "lustre" para los materiales formados por partículas finas o SO<sub>3</sub>. Alternativamente, las presentes enseñanzas se pueden aplicar a un sistema que emplea un aparato secador por pulverización (SDA) o lavador en seco para la retirada de óxidos de azufre de los gases de escape, como se muestra en el lado inferior derecho de la FIGURA. En esta configuración, el SDA o lavador en seco está seguido por lo general (con respecto a la dirección del flujo de gases de escape a través del sistema) por un dispositivo de recogida de materiales formados por partículas (PCD), ventajosamente un filtro de tejido (FF) o un filtro de mangas, un precipitador electrostático (ESP) o incluso un precipitador electrostático en húmedo (ESP en húmedo).

Además, las presentes enseñanzas se pueden aplicar a cualquier catalizador SCR que se vea afectado adversamente por envenenamiento con un compuesto basado en fósforo tal como, pero no limitado a, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, PO o P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, compuestos basados en potasio tales como, pero no limitados a, cloruro potásico (KCl) y/o sulfato potásico (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), y/o compuestos basados en sodio tales como, pero no limitados a, cloruro sódico (NaCl) y/o sulfato sódico (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Como tal, la presente invención no se limita a ningún tipo de catalizador SCR, sino que se puede aplicar ampliamente a una gran diversidad de sistemas de catalizador SCR. Algunos sistemas de catalizador adecuados para los que es aplicable la presente invención incluyen, pero no se limitan a, configuraciones de tipo panel, placa o corrugado.

En una realización, las presentes enseñanzas se refieren a reducir la tasa de desactivación de catalizador SCR en unidades de combustión de carbón de la cuenca del río Powder (PRB). Se debería observar que, aunque la presente divulgación se describe con respecto al carbón PRB, la presente invención no se limita a esto. En su lugar, la presente invención es ampliamente aplicable a cualquier situación en la que se envenene el catalizador SCR por parte de uno o más compuestos gaseosos de fósforo, uno o más compuestos gaseosos de potasio, uno o más compuestos gaseosos de sodio, y/o cualquier combinación de dos o más de tales compuestos.

En una realización, se sospecha que el fósforo en el carbón PRB causa una rápida desactivación en combustión gradual y otras unidades. Se sospecha que esta desactivación está causada por fósforo en fase gaseosa liberado mediante una reacción de reducción carbotérmica. En esta reacción, en condiciones deficientes en oxígeno, los compuestos que portan fósforo liberan fósforo en fase gaseosa mediante la siguiente reacción:



Este fósforo en fase gaseosa se une a los sitios activos del catalizador causando la desactivación de los sitios para la reducción de NO<sub>x</sub>. Como consecuencia de la desactivación, el catalizador SCR no puede llevar a cabo el proceso de reducción de NO<sub>x</sub> con el mismo nivel de rendimiento que un catalizador no usado.

En otra realización, se sospecha que el potasio, el sodio, los compuestos que contienen potasio, y/o los compuestos que contienen sodio en el carbón PRB y/o la biomasa causan una rápida desactivación en combustión gradual u otras unidades. Aunque sin el deseo de quedar unidos a teoría alguna, se sospecha que esta desactivación está causada por potasio y/o sodio en fase gaseosa liberados mediante el proceso de combustión debido a la presencia de diversos compuestos de potasio y/o sodio en el carbón y/o la biomasa. En esta situación, la liberación de iones y/o átomos de metales alcalinos se produce debido a las temperaturas utilizadas para llevar a cabo la combustión del carbón y/o la biomasa y la posterior vaporización y/o disociación de los compuestos de potasio y/o sodio mencionados anteriormente.

Estos iones y/o átomos de potasio y/o sodio en fase gaseosa se unen a los sitios activos del catalizador causando la desactivación de tales sitios para la reducción de NO<sub>x</sub>. Como consecuencia de esta desactivación, el catalizador SCR no puede llevar a cabo el proceso de reducción de NO<sub>x</sub> con el mismo nivel de rendimiento que un catalizador no usado y/o "reciente".

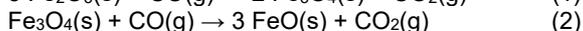
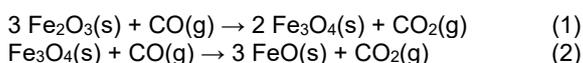
La presente divulgación se refiere a un método para impedir o prevenir la formación de especies de potasio, sodio y/o fósforo en fase gaseosa en el entorno de combustión reduciendo, mitigando y/o eliminando de ese modo la tasa de desactivación de SCR. En una realización, los presentes enfoques consiguen el objetivo mencionado

anteriormente mediante la adición de al menos un compuesto de arcilla que porta caolín, al menos un compuesto que porta hierro, o cualquier combinación adecuada de los mismos, al carbón PRB antes de la combustión.

El compuesto o compuestos de arcilla que portan caolín de las presentes enseñanzas son cualquier compuesto de arcilla que porte caolín (por ejemplo, caolinita, que es un mineral que está contenido en las arcillas de caolín y que tiene una composición química de  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), que comprende al menos un 25 por ciento en peso de caolín. En otra realización, la cantidad de caolín en el compuesto que porta caolín es al menos aproximadamente un 30 por ciento en peso, al menos aproximadamente un 40 por ciento en peso, al menos aproximadamente un 50 por ciento en peso, al menos aproximadamente un 60 por ciento en peso, al menos aproximadamente un 70 por ciento en peso, al menos aproximadamente un 75 por ciento en peso, al menos aproximadamente un 80 por ciento en peso, al menos aproximadamente un 90 por ciento en peso, o incluso al menos aproximadamente un 95 por ciento en peso. Aunque sin el deseo de quedar unidos a teoría alguna, se cree que la parte de aluminosilicato del caolín reacciona con los iones de potasio y/o sodio "libres" que se generan debido a la combustión de carbón y/o biomasa que contienen diversos compuestos de potasio, sodio y/o fósforo para generar compuestos de aluminosilicato potásico y/o sódico (por ejemplo,  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  y  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ). A su vez, esto permite el secuestro de los iones y/o átomos de potasio y/o sodio que de otro modo estarían "libres" para envenenar el catalizador SCR.

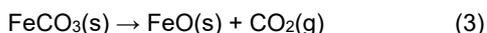
En lo que respecta a cualquier compuesto de fósforo que esté contenido en los gases de combustión, tales compuestos se secuestran mediante la inclusión de uno o más compuestos que portan hierro en combinación con un compuesto que porta caolín como se ha definido anteriormente. De ese modo, en una realización, las presentes enseñanzas permiten el secuestro de múltiples especies seleccionadas entre potasio, sodio, fósforo y cualquier combinación de las mismas.

En una realización, el compuesto o compuestos que portan hierro de las presentes disposiciones son cualquier compuesto de hierro (por ejemplo, un compuesto de óxido de hierro) que sea capaz de experimentar reducción en entornos de combustión comunes a calderas, hornos, centrales eléctricas, etc. En una realización particular, el compuesto que porta hierro es óxido hierro (III) ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), también conocido como óxido de hierro rojo o hematita. En la realización en la que se utiliza óxido de hierro (III), las reacciones de interés que se producen en la parte de combustión de una caldera u horno son las que siguen a continuación:



Se debería observar que el  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , también conocido como óxido de hierro negro o magnetita, de la primera reacción anterior también se puede escribir con más precisión como  $\text{FeOFe}_2\text{O}_3$ . El  $\text{FeO}$  u óxido de hierro (II), también conocido como óxido ferroso, que se genera debido a la reducción de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  está disponible a continuación para inmovilizar, unir y/o secuestrar cualquier PO gaseoso presente en la zona de combustión, o en los gases de escape, de una caldera, u horno, antes de la llegada al SCR. Este PO gaseoso formará entonces compuestos de Fe-P y/o Fe-P-O en una fase formada por partículas antes de la llegada al SCR. Los compuestos formados por partículas pasarán a través del catalizador y evitarán el deterioro del catalizador.

En otra realización, las presentes enseñanzas pueden utilizar carbonato de hierro (II) que se convierte en el óxido de hierro (II) deseado en la zona de combustión a través de la reacción que se muestra a continuación:



En otra realización más, las presentes enseñanzas pueden utilizar uno o más haluros de hierro. Algunos haluros de hierro adecuados incluyen, pero no se limitan a, bromuro de hierro (II), bromuro de hierro (III), cloruro de hierro (II), cloruro de hierro (III), yoduro de hierro (II), yodato de hierro (III) ( $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ ), o cualquier mezcla de dos o más de los mismos. En otra realización más, se puede usar uno cualquiera o más haluros de hierro en combinación con otro compuesto de hierro que no contenga haluro (por ejemplo, carbonato de hierro (II)). En otra realización más, las presentes enseñanzas utilizan una combinación de bromuro de hierro (II) y/o bromuro de hierro (III) con carbonato de hierro (II) para controlar la cantidad de fósforo en gases de escape, o gases de combustión, mientras se permite concurrentemente el control de compuestos de mercurio, o compuestos que contienen mercurio, en gases de escape, o gases de combustión. Como se usa en el presente documento, los compuestos de mercurio, o los compuestos que contienen mercurio, incluyen, pero no se limitan a, cualquier compuesto que contenga mercurio oxidado, o mercurio elemental unido. En otra realización más, las presentes enseñanzas se refieren a permitir concurrentemente el control de compuestos de mercurio, o compuestos que contienen mercurio, que contienen principalmente, o únicamente, mercurio oxidado. Como se usa en el presente documento, se puede utilizar cualquier compuesto de hierro, haluro o cualquier otro, en forma hidratada o no hidratada. Como tal, la referencia a cualquier compuesto de hierro en el presente documento incluye por definición cualquier forma hidratada que exista tanto si se menciona como si no se menciona específicamente en la fórmula química.

Como se usa en la técnica (véase, por ejemplo, el documento de Publicación de Solicitud de Patente de Estados Unidos n.º 2008/0107579 de Downs *et al.*), los compuestos que contienen haluro se utilizan para oxidar el mercurio elemental presente en gases de escape, o combustión. Debido a esta reacción de oxidación, la parte de haluro del

compuesto que contiene haluro adecuado permite que el mercurio elemental se convierta en una forma más favorable para su posterior captura, o secuestro, a través de una o más tecnologías adecuadas de control medioambiental (por ejemplo, un lavador en húmedo o dispositivo de absorción de pulverización en seco (SDA), un sistema de desulfuración de gases de escape (FGD), un sistema de carbón activado en polvo (PAC), o un sistema colector de materiales formados por partículas tales como un filtro de tejido (FF) o un precipitador electrostático (ESP)). En un caso, como se conoce en la técnica, la adición de uno o más compuestos adecuados que contienen haluro también aumenta la cantidad de mercurio que está unido a materiales formados por partículas. Dado que numerosas patentes y solicitudes publicadas detallan la forma mediante la que los compuestos adecuados que contienen haluro permiten el aumento de recuperación de mercurio de gases de escape, o combustión, se omite una discusión detallada de la misma con fines de brevedad.

Como tal, en otra realización más, las presentes enseñanzas incluyen utilizar al menos un compuesto de arcilla que porta caolín junto con al menos un compuesto de haluro de hierro con el fin de conseguir un control polifacético de diversos compuestos, iones y/o átomos de potasio, sodio, fósforo y mercurio en fase gaseosa, como se ha discutido anteriormente.

En cualquiera de las realizaciones anteriores, se pueden añadir uno o más compuestos de arcilla adecuados que portan caolín, uno o más compuestos adecuados que portan hierro, uno o más compuestos adecuados de haluro de hierro, o cualquier mezcla de los mismos, al carbón en el pulverizador. En otra realización más, se pueden añadir uno o más compuestos de arcilla adecuados que portan caolín, uno o más compuestos adecuados que portan hierro, uno o más compuestos adecuados de haluro de hierro, o cualquier mezcla de los mismos de las presentes enseñanzas, a la zona de combustión de una caldera y/o horno a través de una línea de suministro adecuada diseñada para suministrar uno o más compuestos en forma de polvo a la zona de combustión de un horno y/o caldera. Para este fin, la FIGURA ilustran diversas realizaciones de esquemas de diseño adecuados para conseguir este resultado.

Por referencia a la FIGURA, se ilustra una representación esquemática de una instalación de combustión de combustibles fósiles, designada generalmente 10, con un sistema SCR, y que incluye un sistema para practicar los métodos de las presentes enseñanzas. Como se muestra, se proporciona una caldera 12 para extraer el calor de la combustión de un combustible fósil, tal como carbón, a través de la combustión con un oxidante, por lo general aire. El calor se transfiere a un fluido de trabajo, tal como agua, para generar vapor que se usa para generar energía mediante la expansión a través de un aparato generador de turbina (no se muestra) o para procesos industriales y/o calentamiento.

El carbón bruto 14 se debe triturar hasta un tamaño de partícula fino deseado y secar para facilitar la combustión. El carbón bruto 14 se almacena temporalmente en una tolva 16 para carbón y a continuación se transfiere por medio de un alimentador 18 gravimétrico o volumétrico a uno o más pulverizadores 20 de carbón. En la realización que se muestra en la FIGURA, hay seis (6) pulverizadores de carbón, identificados como los pulverizadores A-F de carbón. Como conocen los expertos en la materia, cada pulverizador 20 de carbón muele el carbón hasta un tamaño de partícula fino deseado (por ejemplo, un 70 % de malla 200) y a medida que se muele, se transporta aire primario caliente desde ventiladores de aire primario (no se muestran) a cada pulverizador 20 de carbón para calentar previamente y retirar la humedad del carbón hasta niveles deseados a medida que se muele. El aire primario también se usa para transportar el carbón pulverizado (PC) al exterior de cada pulverizador 20 de carbón y suministrarlo a lo largo de una pluralidad de líneas de suministro de carbón pulverizado (una de tales líneas de quemador se identifica como A en la FIGURA; un único pulverizador 20 de carbón puede suministrar carbón a 4-8 líneas de suministro de carbón pulverizado) a los quemadores 22 en las paredes delantera y trasera de la caldera 12. Por lo general, los quemadores 22 se ubican en elevaciones espaciadas en una o ambas de las paredes delantera y trasera opuestas de la caldera 12, o en las esquinas de la caldera en instalaciones conocidas como unidades de combustión en esquina o unidades de combustión tangenciales (no se muestran). Las presentes enseñanzas se pueden utilizar junto con, pero no se limitan únicamente a, unidades de combustión de pared individual, de combustión de pared opuesta y de combustión en esquina o tangencial. Por lo general, un único pulverizador 20 de carbón solo proporciona carbón a una única elevación de quemadores 22 en una pared. De ese modo, en la realización que se muestra en la FIGURA, los seis pulverizadores de carbón A-F suministran a las correspondientes elevaciones A-F de quemador. Sin embargo, como conocen los expertos en la materia, se conocen otras configuraciones de pulverizador y quemador (por ejemplo, pulverizadores individuales que suministran a quemadores en múltiples paredes y/o elevaciones o múltiples pulverizadores que suministran a quemadores en una única elevación) y las presentes enseñanzas se aplican a cualquiera de tales configuraciones.

El proceso de combustión comienza en la zona 24 de quemador del horno 26 de la caldera 12, liberando calor y creando gases de escape 28 calientes que se transportan hacia arriba a la parte superior 30 de la caldera 12, a través de superficies de calentamiento indicadas esquemáticamente como los rectángulos 32. Los gases de escape 28 se transportan a continuación a través de las superficies de calentamiento en el paso 34 de convección colgante, en la parte superior 36 del paso 38 de convección horizontal. Los gases de escape 28 se transportan a continuación a través de un aparato 40 de reducción catalítica selectiva (SCR) donde se reduce  $\text{NO}_x$  en los gases de escape, y a continuación a través de dispositivos calentadores de aire primarios y secundarios indicados esquemáticamente en

42. Los calentadores 42 de aire extraen calor adicional de los gases de escape 28, disminuyendo a temperatura de los gases de escape, y calentando previamente el aire entrante usado para la combustión.

Como se ilustra en la FIGURA, y corriente abajo de los calentadores 42 de aire, los gases de escape 28 experimentan un tratamiento adicional para la retirada de materiales formados por partículas y óxidos de azufre. Dos configuraciones habituales del equipo corriente abajo empleado para conseguir estas tareas se muestran en la parte derecha de la FIGURA. La configuración de equipos superior de la FIGURA comprende un dispositivo de recogida de materiales formados por partículas (PCD) indicados esquemáticamente como 44, para la retirada de materiales formados por partículas de los gases de escape 28, y que puede comprender en la práctica un filtro de tejido o un precipitador electrostático. Corriente abajo del PCD 44 se proporciona un dispositivo de desulfurización en húmedo de gases de escape (WFGD), también conocido como lavador en húmedo, para la retirada de óxidos de azufre de los gases de escape 28. Los gases de escape lavados y limpios se pueden transportar (opcionalmente) a través de un ESP 47 en húmedo para retirar materiales formados por partículas finas o SO<sub>3</sub>, y a continuación transportarse a la pila 48 para la descarga a la atmósfera.

La configuración de equipo inferior en la FIGURA comprende un aparato secador por pulverización (SDA) indicado esquemáticamente en 50, también conocido como lavador en seco, para la retirada de óxidos de azufre de los gases de escape 28. Corriente abajo del SDA 50 se proporciona un dispositivo de recogida de materiales formados por partículas (PCD) 44, como se ha descrito anteriormente, para la retirada de materiales formados por partículas de los gases de escape 28. Los gases de escape lavados y limpios se transportan a continuación a una pila 48 para la descarga a la atmósfera.

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

De acuerdo con la primera realización de la presente divulgación, se añaden uno o más compuestos de arcilla adecuados que portan caolín, uno o más compuestos adecuados que portan hierro, uno o más compuestos adecuados de haluro de hierro, o cualquier mezcla de los mismos, a uno o más pulverizadores 20 de carbón antes de suministrar el carbón pulverizado a uno o más de los quemadores 22. El sistema y el aparato para conseguir este resultado deseado también se muestran en la FIGURA, designados generalmente 100. El sistema 100 comprende medios 120 de almacenamiento para almacenar temporalmente el compuesto de reducción/secuestro de potasio, sodio, fósforo y/o mercurio, designado generalmente 110; medios 130, 135 de suministro para transportar el compuesto o compuestos 110 a una ubicación deseada, incluyendo válvulas, sellos, etc., según se requiera; y medios 150 de control, medios de control basados ventajosamente en microprocesador, a los que se accede a través de un operador a través de una estación 160 de interfase de operador humano (I/O), que incluye la visualización y recogida de datos y medios de almacenamiento según se requiera. En la FIGURA, el carbón bruto 14 al que se han añadido el compuesto o compuestos 110 se denomina 140. Ventajosamente, el compuesto o compuestos 110 se pueden proporcionar junto con el carbón bruto 14 a través del alimentador 18, que permite un control cerrado y la medición del suministro tanto del carbón bruto 14 como del compuesto o compuestos 110 en el pulverizador 20 de carbón. Alternativamente, el compuesto o compuestos 110 se pueden proporcionar directamente en el pulverizador 20 de carbono y/o directamente en una o más de las líneas A-F de quemador individuales que proporcionan el carbón pulverizado a los quemadores individuales 22, con dispositivos de sellado adecuados contra la presión positiva dentro del pulverizador 20 de carbón o las líneas A-F del quemador. Los medios de suministro se pueden basar en suspensión o pueden ser neumáticos según requieran las particularidades del compuesto o compuestos 110 y la cantidad y la ubicación de introducción en los gases de escape 28. Una disposición interconectada de líneas 170, 180, 190 y 195 de señal interconectan estos dispositivos diversos para proporcionar señales de control, señales del nivel del compuesto o compuestos 110, y señales del nivel de potasio, sodio, fósforo y/o mercurio en los gases de escape 28 (desde un sensor 200) para permitir la introducción del compuesto o compuestos 110 de reducción/secuestro de potasio, sodio, fósforo y/o mercurio en los gases de escape 28 que se controla mediante un operador humano, o se controla automáticamente. Sin embargo, si no estuviera disponible un sensor 200 de tiempo real adecuado para medir los niveles de potasio, sodio, fósforo y/o mercurio gaseosos en los gases de escape 28, en su lugar se podrían tomar muestras de los gases de escape en la ubicación 200 para posterior análisis de laboratorio a través de métodos de ensayo adecuados, que pueden ser espectrometría masas por plasma acoplado inductivamente (ICP-MS). Basándose en los resultados de laboratorio, un operador humano podría usar a continuación la interfase 160 de operador para introducir manualmente un punto de ajuste deseado en los medios 150 de control para la cantidad de compuestos 110 de reducción/secuestro de potasio, sodio, fósforo y/o mercurio introducidos en los gases de escape 28. Siempre que los análisis de laboratorio posteriores no indiquen ninguna variación significativa en los niveles de potasio, sodio, fósforo y/o mercurio gaseosos en los gases de escape 28, puede no haber ninguna necesidad de un control cerrado en tiempo real de la introducción del compuesto o compuestos 110 de reducción/secuestro de potasio, sodio, fósforo y/o mercurio. En su lugar, la cantidad del compuesto o compuestos 110 de reducción/secuestro de potasio, sodio, fósforo y/o mercurio

introducida en los gases de escape 28 puede ser simplemente función de los valores de carga de la caldera o de la tasa de alimentación de carbón.

5 En aún otra realización más, la presente divulgación utiliza al menos un compuesto de arcilla que porta caolín en combinación con óxido de hierro (II). En esta realización, la necesidad de que se produzca una reacción de reducción se elimina y los puntos de adición para el óxido de hierro (II) de esta realización son por lo tanto más amplios que en realizaciones previas. En este caso, el compuesto de arcilla que porta caolín y el óxido de hierro (II) se pueden añadir en cualquier punto adecuado posterior a la combustión y previo al SCR con el fin de capturar, reducir, inmovilizar, unir y/o secuestrar cualquier compuesto, ion, y/o átomo de potasio, sodio, fósforo y/o mercurio gaseoso "libre" presente en los gases de escape de una caldera, u horno, antes de la llegada al SCR. En particular, el compuesto de reducción de fósforo se puede suministrar en una o más de las ubicaciones G a Q que se muestran en la FIGURA. Más particularmente, el compuesto o compuestos de reducción/secuestro de potasio, sodio, fósforo y/o mercurio se pueden proporcionar (por ejemplo, separadamente, independientemente, o en cualquier combinación) en los gases de escape 28 en una o más de las siguientes publicaciones:

- 15 G: en o por debajo de la zona 24 del quemador, en una o más de las paredes delantera, trasera o laterales, a través de medios distintos de los quemadores 22;
- H: en el horno 26 en una ubicación por encima de la zona 24 del quemador, en una o más de las paredes delantera, trasera o laterales;
- 20 I, J: en el horno 26 en la vecindad de o a través de los puertos OFA 52 en una o ambas de las paredes delantera trasera;
- K: en la caldera 12 en el paso 34 de convección colgante;
- L: en la caldera 12 en la parte superior 36 del paso 38 de convección horizontal;
- M, N, O, P: en la caldera 12 en el paso 38 de convección horizontal; y/o
- 25 Q: en la caldera 12 en la región de la tolva por debajo del paso 38 de convección horizontal.

A la vista de lo anterior, el hierro reducido, u óxido de hierro (II), de las presentes enseñanzas es capaz de capturar, reducir, inmovilizar, unir y/o secuestrar el fósforo en fase gaseosa en forma de aleaciones de hierro-fósforo que tras entrar en contacto con el aire de sobrecombustión forma compuestos de hierro-óxido de fósforo, mientras que el compuesto de arcilla que porta caolín es capaz de capturar, reducir, inmovilizar, unir y/o secuestrar cualquier compuesto de potasio y/o sodio en fase gaseosa. Esto reduce significativamente la cantidad de acumulación de potasio, sodio y/o fósforo en fase gaseosa en un catalizador SCR. Otra ventaja de las presentes enseñanzas es que a través de la adición de caolín y/o hierro, una parte significativa de cualquier cantidad de potasio, sodio y/o fósforo presente estará unida a aluminosilicato y/o unida a hierro.

35 Aunque sin el deseo de quedar unidos a teoría alguna, se cree es menos probable que los aluminosilicatos alcalinos estén en estado de fase gaseosa en las condiciones que se encuentran habitualmente en un proceso de combustión y/o una unidad SCR. Esto permite la minimización de la cantidad de potasio y sodio que se transfiere a un catalizador SCR y está de ese modo disponible para envenenar el catalizador SCR. Además, los compuestos de fósforo unidos a hierro son menos lixiviables minimizando de ese modo la transferencia de fósforo a un catalizador SCR. Además, el fósforo asociado y/o unido a un compuesto de hierro (por ejemplo, un óxido de hierro) es más estable que el fósforo que está asociado y/o unido a un compuesto de calcio (por ejemplo, óxido de calcio). Considerando esto, las presentes enseñanzas se refieren, en una realización, a la situación en la que la mayoría del potasio, sodio y/o fósforo presente en la combustión y/o la corriente de escape está secuestrada en un compuesto de aluminosilicato alcalino y/o compuesto que contiene hierro-fósforo-oxígeno adecuado reduciendo de este modo considerablemente la cantidad de compuestos que contienen potasio/sodio y/o compuestos que contienen calcio/fósforo/oxígeno gaseosos "libres" que están disponibles para reaccionar con SO<sub>x</sub>. A su vez, esto reduce considerablemente la cantidad de compuestos gaseosos que contienen potasio/sodio que pueden envenenar el catalizador SCR. Además, la cantidad de fósforo gaseoso que se produce en la combustión y/o la corriente de gases de escape se reduce considerablemente al restringir la cantidad de compuestos que contienen calcio/fósforo/oxígeno que están presentes en la combustión y/o la corriente de gases de escape para reaccionar con diversos compuestos de SO<sub>x</sub> resultantes de la producción no deseada de compuestos gaseosos de fósforo, o compuestos gaseosos de fósforo/oxígeno, que pueden conducir al envenenamiento indeseado de un catalizador SCR.

55 En otra realización más, los uno o más compuestos de arcilla que portan caolín, y/o los uno o más compuestos que portan hierro de las presentes enseñanzas se pueden añadir de una forma adecuada, incluyendo la forma que se detalla en la FIGURA. Los compuestos de arcilla adecuados que portan caolín se han detallado anteriormente. Los compuestos adecuados que portan hierro incluyen, pero no se limitan a, formas acuosas y solubles de compuestos que portan hierro tales como haluros de hierro (por ejemplo, cloruros de hierro, bromuros de hierro, yoduro de hierro, o yodato de hierro), hierro metálico, uno o más óxidos de hierro, carbonato de hierro, o mezclas de dos o más de los mismos. Si se usa un patín existente entonces se pueden bombear uno o más reactivos acuosos a través de bombas de desplazamiento positivo desde un tanque de almacenamiento a los uno o más alimentadores de carbón donde el reactivo se pulveriza sobre el carbón a medida que el carbón pasa en una cinta alimentadora corriente arriba de los pulverizadores.

65

En una realización, las presentes enseñanzas son ventajosas en que son aplicables tanto a SCR existentes (acondicionamientos) como a SCR nuevos. Además, las presentes enseñanzas se pueden aplicar a plantas que utilizan biomasa como fuente de combustible. En una realización, la implementación de las presentes enseñanzas se puede conseguir de una forma rentable utilizando equipo de bajo coste diseñado para suministrar el compuesto de hierro necesario a un proceso de combustión. El presente enfoque tampoco afecta al diseño actual de calderas y SCR.

En una realización, la cantidad de los uno o más compuestos de arcilla que portan caolín y/o el compuesto o compuestos de hierro, utilizada junto con las presentes enseñanzas varía dependiendo del contenido de fósforo en el carbón que se quema. Como conocen los expertos en la materia, el contenido de potasio, sodio y/o fósforo del carbón y/o la biomasa se puede determinar mediante diversos métodos conocidos. De ese modo, en este caso, las presentes enseñanzas no se limitan a ningún intervalo, o cantidad, de compuestos de arcilla que portan caolín y/o compuestos que portan hierro que se suministran/utilizan. En su lugar, se utiliza una proporción estequiométrica. En una realización, la proporción estequiométrica de potasio y/o sodio con respecto al compuesto de arcilla que porta caolín está en el intervalo de aproximadamente 1:3 a aproximadamente 3:1, o de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 2:1, o de aproximadamente 1:1,5 a aproximadamente 1,5:1, o de aproximadamente 1:1,25 a aproximadamente 1,25:1, o incluso aproximadamente 1:1. En una realización, la proporción estequiométrica de hierro con respecto a fósforo está en el intervalo de aproximadamente 1:3 a aproximadamente 3:1, o de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 2:1, o de aproximadamente 1:1,5 a aproximadamente 1,5:1, o de aproximadamente 1:1,25 a aproximadamente 1,25:1, o incluso aproximadamente 1:1. Aquí, así como en cualquier lugar de la memoria descriptiva y las reivindicaciones, los valores de intervalo individuales se pueden combinar para formar intervalos adicionales y/o no desvelados.

En otra realización, la cantidad de compuesto, o compuestos de arcilla, que portan caolín, y/o de compuesto, o compuestos, que portan hierro, utilizada junto con las presentes enseñanzas está dentro de un intervalo dado cuando el combustible utilizado es carbón de la cuenca del río Powder/lignito, biomasa, o cualquier combinación de los mismos. En esta realización, la cantidad de compuesto, o compuestos de arcilla, que portan caolín, y/o de compuesto, o compuestos, que portan hierro, con respecto al carbón de la cuenca del río Powder/lignito, biomasa, o cualquier combinación de los mismos, se expresa como la cantidad del compuesto, o compuestos de arcilla, que portan caolín, y/o el compuesto, o compuestos, que portan hierro (en lo sucesivo en el presente documento denominados solo "caolín" y/o "hierro" solo en este caso) en gramos por cada 1000 gramos (libras por cada 1000 libras) de carbón y/o biomasa. En una realización, la cantidad de compuesto, o compuestos, de caolín y/o hierro utilizada está en el intervalo de aproximadamente 0,7 gramos (libras) de "caolín" y/o "hierro" por 1000 gramos (libras) de carbón y/o biomasa a aproximadamente 6 gramos (libras) de "caolín" y/o "hierro" por 1000 gramos (libras) de carbón y/o biomasa. En otra realización, la cantidad de compuesto, o compuestos, de caolín y/o hierro utilizada está en el intervalo de aproximadamente 1 gramos (libras) de "caolín" y/o "hierro" por 1000 gramos (libras) de carbón y/o biomasa a aproximadamente 5,5 gramos (libras) de "caolín" y/o "hierro" por 1000 gramos (libras) de carbón y/o biomasa, o de aproximadamente 1,5 gramos (libras) de "caolín" y/o "hierro" por 1000 gramos (libras) de carbón y/o biomasa a aproximadamente 5 gramos (libras) de "caolín" y/o "hierro" por 1000 gramos (libras) de carbón y/o biomasa, o de aproximadamente 2 gramos (libras) de "caolín" y/o "hierro" por 1000 gramos (libras) de carbón y/o biomasa a aproximadamente 4,5 gramos (libras) de "caolín" y/o "hierro" por 1000 gramos (libras) de carbón y/o biomasa, o de aproximadamente 2,5 gramos (libras) de "caolín" y/o "hierro" por 1000 gramos (libras) de carbón y/o biomasa a aproximadamente 4 gramos (libras) de "caolín" y/o "hierro" por 1000 gramos (libras) de carbón y/o biomasa, o de aproximadamente 3 gramos (libras) de "caolín" y/o "hierro" por 1000 gramos (libras) de carbón y/o biomasa a aproximadamente 3,5 gramos (libras) de "caolín" y/o "hierro" por 1000 gramos (libras) de carbón y/o biomasa. Aquí, así como en cualquier lugar de la memoria descriptiva y las reivindicaciones, los valores de intervalo individuales se pueden combinar para formar intervalos adicionales y/o no desvelados.

En otra realización, en la que la parte de hierro de las presentes enseñanzas que se va a utilizar para controlar diversos compuestos en gases de escape, o gases de combustión, de una central eléctrica de carbón y/o biomasa de 100 MWe es tanto bromuro de hierro (II) como carbonato de hierro (II), la tasa de inyección del carbonato de hierro (II) es como se ha discutido anteriormente mientras que el bromuro de hierro (II) se suministra en forma de una solución y en una cantidad en el intervalo de aproximadamente 0,95 l por hora a aproximadamente 37,85 por hora (aproximadamente 0,25 galones por hora a aproximadamente 10 galones por hora), o de aproximadamente 0,5 galones (1,89 l) por hora a aproximadamente 5 galones (18,93 l) por hora, o incluso de aproximadamente 1 galón (3,79 l) por hora a aproximadamente 4 galones (15,14 l) por hora. En otra realización, en la que solo se utiliza un haluro de hierro (por ejemplo, bromuro de hierro (II) y/o bromuro de hierro (III)) la cantidad de haluro de hierro suministrada a los gases de escape, o a los gases de combustión, es suficiente para producir una concentración de bromuro entre aproximadamente 10 ppm y aproximadamente 200 ppm, o de aproximadamente 25 ppm a aproximadamente 175 ppm, o de aproximadamente 50 ppm a aproximadamente 150 ppm. Se debería observar que, dependiendo de la tecnología para el control de emisiones del lugar en el dispositivo que genera los gases de escape, o los gases de combustión, puede ser deseable usar una concentración de bromuro inferior con el fin de prevenir cualquier tipo de efectos perjudiciales para tales tecnologías de emisión corriente abajo. En una realización de tal caso, la concentración de bromuro está entre aproximadamente 10 ppm y aproximadamente 125 ppm, o de aproximadamente 25 ppm a aproximadamente 100 ppm, o de aproximadamente 50 ppm a aproximadamente 75 ppm. Aquí, así como en cualquier lugar de la memoria descriptiva y las reivindicaciones, los valores de intervalo

individuales (incluso de realizaciones diferentes) se pueden combinar para formar intervalos adicionales y/o no desvelados.

5 A la vista de lo anterior, el experto en la materia reconocerá que la cantidad de compuestos de caolín y/o compuestos de hierro necesaria para suministrar la cantidad deseada de caolín, hierro y/o halógeno a los gases de escape, o a los gases de combustión, de acuerdo con el proceso de las presentes enseñanzas variará dependiendo del tamaño del dispositivo que genera tales gases de escape, o gases de combustión. De ese modo, la presente invención no se limita a ninguna tasa o intervalo de suministro.

10 En otra realización, para una central eléctrica de carbón y/o biomasa de 100 MWe la cantidad de solución de bromuro de hierro (II) (solución al 25 por ciento en peso) suministrada a los gases de escape, o a los gases de combustión, está en el intervalo de aproximadamente 0,95 l por hora a aproximadamente 22,71 l por hora (0.25 galones por hora a aproximadamente 6 galones por hora), o de 1,89 l por hora a aproximadamente 18,93 por hora (0,5 galones por hora a aproximadamente 5 galones por hora), o incluso de 3,79 l por hora a aproximadamente 15,14 l por hora (de 1 galón por hora a aproximadamente 4 galones por hora). Aquí, así como en cualquier lugar de la memoria descriptiva y las reivindicaciones, los valores de intervalo individuales se pueden combinar para formar intervalos adicionales y/o no desvelados. Sin embargo, como se ha indicado anteriormente, la presente invención no se limita solamente a estas tasas de suministro. En su lugar, se puede usar cualquier tasa de suministro con el fin de conseguir la concentración deseada de bromuro y/o hierro. Como resulta evidente para el experto en la materia, otros factores adicionales pueden causar impacto en la cantidad de compuestos que portan hierro suministrados junto con las diversas realizaciones de las presentes enseñanzas. Tales factores adicionales incluyen, pero no se limitan a, la cantidad y/o el tipo de fósforo presente en el carbón, u otro combustible; el tamaño y/o la producción de la caldera, calentador, horno, u otro dispositivo generador de gases de escape, o gases de combustión; y la proporción estequiométrica deseada que se quiere conseguir; el tipo y/o la forma de combustión, el tipo y/o la disposición de cualquier equipo o estructura aplicable.

30 En otra realización, los uno o más compuestos de caolín, y los uno o más compuestos de hierro utilizados junto con las presentes enseñanzas pueden ser de cualquier tamaño de partícula y/o geometría de partícula. Algunas geometrías de partícula adecuadas incluyen, pero no se limitan a, esférica, de tipo plaqueta, irregular, elíptica, oblonga, o una combinación de dos o más geometrías de partícula diferentes. En una realización, los uno o más compuestos de caolín, y/o los uno o más compuestos de hierro de las presentes enseñanzas, si son solubles y/o se pueden suspender en agua, se pueden suministrar en forma de solución y/o suspensión. En tal caso, se utiliza una concentración de solución y/o suspensión de al menos aproximadamente un 15 por ciento en peso de uno o más compuestos de caolín y/o compuestos de hierro solubles y/o suspendibles en agua. En otra realización, se utiliza una concentración de solución y/o suspensión de al menos aproximadamente un 20 por ciento en peso, al menos aproximadamente un 25 por ciento en peso, al menos aproximadamente un 30 por ciento en peso, al menos aproximadamente un 35 por ciento en peso, al menos aproximadamente un 40 por ciento en peso, al menos aproximadamente un 45 por ciento en peso, o incluso al menos aproximadamente un 50 por ciento en peso de más de uno o más compuestos de caolín y/o compuestos de hierro solubles y/o suspendibles en agua, junto con las presentes enseñanzas. Aquí, así como en cualquier lugar de la memoria descriptiva y las reivindicaciones, los valores de intervalo individuales se pueden combinar para formar intervalos adicionales y/o no desvelados. Como entenderán los expertos en la materia, la concentración de solución y/o suspensión de uno cualquiera o más compuestos de caolín y/o compuestos de hierro solubles y/o suspendibles en agua no debería exceder, en una realización, la cantidad de solubilidad para los uno o más compuestos de hierro.

45 En otra realización más, los uno o más compuestos de caolín y/o compuestos de hierro de las presentes enseñanzas se pueden suministrar en forma de polvo, en forma de una solución, en forma de una suspensión acuosa, o en cualquier combinación de las mismas. En el caso de una suspensión acuosa, los uno o más compuestos de caolín y/o compuestos de hierro utilizados junto con las presentes enseñanzas deberían tener un tamaño de partícula adecuado. Además, incluso en ausencia del deseo de colocar los uno o más compuestos de caolín y/o compuestos de hierro de las presentes enseñanzas en una solución acuosa, los uno o más compuestos de caolín y/o compuestos de hierro deberían tener un tamaño de partícula adecuado que facilite un mayor grado de reactividad cuando se ponen en contacto con gases de escape, o combustión. En una realización, se pueden cumplir ambas condiciones, ya sea individualmente o en combinación, mediante uno o más compuestos de caolín y/o compuestos de hierro donde al menos aproximadamente un 95 por ciento de las partículas tiene un tamaño de partícula de menos de aproximadamente 400  $\mu\text{m}$  (micrómetros), donde al menos aproximadamente un 95 por ciento de las partículas tiene un tamaño de partícula de menos de aproximadamente 350  $\mu\text{m}$  (micrómetros), donde al menos aproximadamente un 95 por ciento de las partículas tiene un tamaño de partícula de menos de aproximadamente 300  $\mu\text{m}$  (micrómetros), donde al menos aproximadamente un 95 por ciento de las partículas tiene un tamaño de partícula de menos de aproximadamente 250  $\mu\text{m}$  (micrómetros), donde al menos aproximadamente un 95 por ciento de las partículas tiene un tamaño de partícula de menos de aproximadamente 200  $\mu\text{m}$  (micrómetros), o incluso donde al menos aproximadamente un 95 por ciento de las partículas tiene un tamaño de partícula de menos de aproximadamente 175  $\mu\text{m}$  (micrómetros). Aquí, así como en cualquier lugar de la memoria descriptiva y las reivindicaciones, los valores de intervalo individuales se pueden combinar para formar intervalos adicionales y/o no desvelados.

- Aunque no se limita a este, cuando se utiliza, un compuesto de hierro adecuado para su uso junto con las presentes enseñanzas es carbonato de hierro (II) disponible en Prince Agri Products (una filial de Phibro Animal Health Corporation ubicada en Ridgefield Park, New Jersey). Este carbonato de hierro (II) es un compuesto en polvo en el que al menos aproximadamente un 95 % de sus partículas tienen menos de 200  $\mu\text{m}$  (micrómetros) de tamaño.
- 5 Además, la concentración de carbonato de hierro (II) en este producto es aproximadamente un 80 por ciento en peso, siendo básicamente la totalidad del 20 por ciento en peso restante no reactivo en lo que respecta al presente uso.
- 10 En el caso en el que se utilice una suspensión acuosa junto con las presentes enseñanzas, tal suspensión acuosa puede comprender además una cantidad adecuada de uno o más agentes antisedimentantes, de suspensión, espesantes o emulgentes. Algunos agentes antisedimentantes, de suspensión, espesantes o emulgentes adecuados incluyen, pero no se limitan a, poliacrilatos de sodio, carbómeros, acrilatos, agentes espesantes inorgánicos. Los expertos en la materia conocen otros agentes antisedimentantes, de suspensión, espesantes o emulgentes adecuados y de ese modo se omite una discusión en el presente documento con fines de brevedad. En otra
- 15 realización, se puede conseguir una suspensión o emulsión adecuada por agitación y no se requiere necesariamente el uso de uno o más agentes antisedimentantes, de suspensión, espesantes o emulgentes. En otra realización, se puede utilizar una combinación de uno o más agentes antisedimentantes, de suspensión, espesantes o emulgentes en combinación con agitación.
- 20 En otra realización más, los uno o más compuestos de caolín y/o compuestos de hierro de las presentes enseñanzas deberían tener una pureza de al menos aproximadamente un 50 por ciento en peso, al menos aproximadamente un 55 por ciento en peso, al menos aproximadamente un 60 por ciento en peso, al menos aproximadamente un 65 por ciento en peso, al menos aproximadamente un 70 por ciento en peso, al menos aproximadamente un 75 por ciento en peso, al menos aproximadamente un 80 por ciento en peso, al menos
- 25 aproximadamente un 85 por ciento en peso, al menos aproximadamente un 90 por ciento en peso, al menos aproximadamente un 95 por ciento en peso, o incluso al menos aproximadamente un 99 por ciento en peso o mayor. Aquí, así como en cualquier lugar de la memoria descriptiva y las reivindicaciones, los valores de intervalo individuales se pueden combinar para formar intervalos adicionales y/o no desvelados.
- 30 En lo que respecta a la parte de los uno o más compuestos de caolín y/o compuestos de hierro que no es "un compuesto de caolín" y/o "un compuesto de hierro", tales impurezas no deberían ser reactivas en los entornos presentes junto con las presentes enseñanzas. Alternativamente, si fueran reactivas, tales impurezas se deberían capturar, retirar y/o secuestrar fácilmente, o no deberían añadir significativamente ninguna contaminación adicional a ningún catalizador corriente abajo. En otra realización más, la cantidad de impurezas de compuestos que contienen
- 35 potasio, sodio y/o fósforo en cualquiera de los uno o más compuestos de caolín y/o compuestos de hierro que se utilizan junto con las presentes enseñanzas debería ser menos de aproximadamente un 5 por ciento en peso, o incluso menos de aproximadamente un 0,01 por ciento en peso. Aquí, así como en cualquier lugar de la memoria descriptiva y las reivindicaciones, los valores de intervalo individuales se pueden combinar para formar intervalos adicionales y/o no desvelados. En aún otra realización más, la cantidad de impurezas de compuestos que contienen
- 40 de potasio, sodio y/o fósforo en cualquiera de los uno o más compuestos de caolín y/o compuestos de hierro que se utilizan junto con las presentes enseñanzas debería ser cero. Es decir, esta realización los uno o más compuestos de caolín y/o compuestos de hierro que se utilizan junto con las presentes enseñanzas deberían estar exentos de cualquier compuesto que contenga potasio, sodio y/o fósforo.
- 45 Aunque sin el deseo de quedar unidos a teoría alguna, se cree que las presentes enseñanzas aprovechan diversas reacciones preferentes entre compuestos de potasio, sodio y/o fósforo, o compuestos que contienen potasio, sodio y/o fósforo, para secuestrar diversos compuestos de potasio, sodio y/o fósforo, o compuestos que contienen potasio, sodio y/o fósforo que son perjudiciales para el aumento de la vida activa, o de servicio, de un catalizador SCR. De ese modo, se pretende que las reacciones que se discuten en el presente documento no sean limitantes en lo
- 50 concierne a que se puedan producir otras reacciones adicionales en la corriente de gases de combustión y/o escape.

**REIVINDICACIONES**

1. Método para aumentar la vida activa de un catalizador SCR, caracterizado por que el método comprende las etapas de:
- 5 proporcionar al menos un compuesto de arcilla que porta caolín a una zona de combustión o corriente de gases de escape de un horno, o caldera antes de la entrada de los gases de escape en un SCR, en el que el compuesto de arcilla que porta caolín comprende al menos un 25 por ciento en peso de caolín; y
- 10 permitir que el al menos un compuesto de arcilla que contiene caolín reaccione con cualquier compuesto gaseoso de potasio y/o sodio, o compuesto que contenga potasio y/o sodio presente en la zona de combustión o los gases de escape antes de la entrada de los gases de escape en el SCR.
2. El método de la reivindicación 1, en el que el al menos un compuesto de arcilla que porta caolín se selecciona entre una o más arcillas que contienen caolinita.
3. El método de la reivindicación 1 o 2, en el que el al menos un compuesto de arcilla que porta caolín se proporciona a la zona de combustión a través de uno o más del grupo que comprende:
- 20 adición a carbón pulverizado, biomasa, o una mezcla de los mismos; adición a carbón bruto, biomasa, o cualquier combinación de los mismos, que a continuación se pulveriza, o reduce de tamaño; y una línea de suministro dedicada, opcionalmente en suspensión acuosa o en forma de polvo.
- 25 4. El método de la reivindicación 1, 2 o 3, en el que la cantidad de caolín en el compuesto que contiene caolín es de al menos un 30 por ciento en peso, de al menos un 40 por ciento en peso, de al menos un 50 por ciento en peso, de al menos un 60 por ciento en peso, de al menos un 70 por ciento en peso, de al menos un 75 por ciento en peso, de al menos un 80 por ciento en peso, de al menos un 90 por ciento en peso, o incluso de al menos un 95 por ciento en peso.
- 30 5. El método de cualquier reivindicación anterior, en el que la proporción estequiométrica de potasio y/o sodio con respecto al compuesto que porta caolín está en el intervalo de 1:3 a 3:1, o de 1:2 a 2:1, o de 1:1,5 a 1,5:1, o de 1:1,25 a 1,25:1, o incluso 1:1.
6. El método de cualquier reivindicación anterior, en el que el método comprende además las etapas de:
- 35 proporcionar al menos un compuesto que porta hierro a la zona de combustión o la corriente de gases de escape de un horno, o caldera, antes de la entrada de los gases de escape en el SCR; y permitir que el al menos un compuesto que porta hierro reaccione con cualquier compuesto gaseoso de fósforo, o compuesto que contenga fósforo, presente en la zona de combustión o los gases de escape antes de la entrada de los gases de escape en el SCR.
- 40 7. El método de la reivindicación 6, en el que al menos uno del al menos un compuesto que porta hierro es un compuesto de haluro que porta hierro, y en el que permitir que el al menos un compuesto que porta hierro reaccione comprende permitir que la parte de hierro del al menos un compuesto que porta hierro reaccione, y comprendiendo además el método:
- 45 permitir que la parte de haluro del al menos un compuesto de haluro que porta hierro reaccione con cualquier compuesto gaseoso de mercurio, o compuesto que contenga mercurio, presente en la zona de combustión o los gases de escape, para controlar de ese modo concurrentemente el mercurio en el gas mientras se aumenta la vida activa de un catalizador SCR.
- 50 8. El método de la reivindicación 7, en el que el compuesto de haluro que porta hierro se selecciona entre bromuro de hierro (II), bromuro de hierro (III), cloruro de hierro (II), cloruro de hierro (III), yoduro de hierro (II), yodato de hierro (III), o mezclas de dos o más de los mismos; y en el que opcionalmente el compuesto de haluro que porta hierro es bromuro de hierro (II).
- 55 9. El método de la reivindicación 7 u 8, que comprende además suministrar uno o más compuestos que portan hierro que no contienen halógeno en combinación con el al menos un haluro que porta hierro, donde los uno o más compuestos que portan hierro que no contienen halógeno se seleccionan entre óxido de hierro (III), carbonato de hierro (II), óxido de hierro (II), o mezclas de dos o más de los mismos; y/o que comprende además suministrar carbonato de hierro (II) en combinación con el al menos un haluro que porta hierro; y/o que comprende además
- 60 suministrar carbonato de hierro (II) en combinación con uno o más de bromuro de hierro (II) o bromuro de hierro (III).

