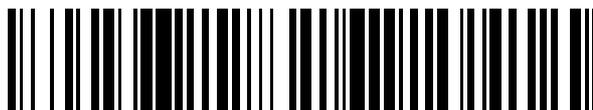


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 766 298**

51 Int. Cl.:

B01J 38/62 (2006.01)

B01J 38/64 (2006.01)

B01J 38/66 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.09.2010 PCT/US2010/047766**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.07.2011 WO11090513**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.09.2010 E 10759760 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2019 EP 2519351**

54 Título: **Procedimiento de eliminación de material de calcio de sustratos**

30 Prioridad:

30.12.2009 US 650037

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

12.06.2020

73 Titular/es:

**CORMETECH, INC. (100.0%)
11707 Steele Creek Road
Charlotte, North Carolina 28273, US**

72 Inventor/es:

**COOPER, MICHAEL D. y
PATEL, NAGESH**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 766 298 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

Procedimiento de eliminación de material de calcio de sustratos

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para eliminar material de calcio de un sustrato o convertidor catalítico. Más específicamente, la presente invención se refiere a un procedimiento para eliminar material de calcio, particularmente en forma de material de cenizas volantes de calcio, de un sustrato usando un material de tratamiento de ácido policarboxílico parcialmente protonado o no protonado.

Antecedentes de la invención

10 Una parte importante de la energía eléctrica producida en todo el mundo se produce en centrales eléctricas que queman un combustible fósil (por ejemplo, carbón, petróleo o gas). La combustión del combustible fósil proporciona calor que puede usarse para producir vapor. Este vapor puede usarse a continuación para accionar una turbina y un generador para producir electricidad. Al quemar el combustible, se forma también un gas de combustión. En algunos casos, el propio gas de combustión se usa directamente para accionar una turbina y un generador para producir electricidad. Sin embargo, en cualquier caso, se forma gas de combustión a medida que se quema el combustible fósil. Finalmente, el gas de combustión se retira de la central eléctrica y se descarga a la atmósfera a través de una chimenea de escape.

15 El gas de combustión contiene contaminantes tales como óxidos de azufre (SO_x), óxidos de nitrógeno (NO_x), monóxido de carbono (CO) y partículas de hollín o cenizas cuando se usa carbón como fuente de combustible primaria. La descarga de todos estos contaminantes a la atmósfera está sujeta a regulaciones federales y locales, que restringen en gran medida los niveles de estos componentes de gases de combustión.

20 Para cumplir con los niveles requeridos de emisiones de NO_x, muchas unidades generadoras eléctricas alimentadas con combustibles fósiles incorporan el uso de tecnología de reducción catalítica selectiva (SCR). En esta tecnología, reactivos a base de amoníaco o urea se inyectan típicamente en presencia de un convertidor catalítico para convertir el NO_x en nitrógeno y oxígeno. El convertidor catalítico comprende típicamente un sustrato y un catalizador de reducción de óxido de nitrógeno. El catalizador de reducción de óxido de nitrógeno es el material catalítico que actúa para convertir el NO_x en nitrógeno

25 Cuando se usa carbón como combustible de combustión, se generan también cenizas volantes, un residuo sólido, y se mezclan con el gas de combustión. Se usan equipos de control de contaminación adicionales, tales como tolvas, precipitadores electrostáticos o un filtro de mangas para capturar las cenizas volantes antes de su liberación.

30 Dependiendo de la fuente y de la composición del carbón que se está quemando, los componentes de las cenizas volantes producidas varían considerablemente. La ceniza volante incluye típicamente cantidades variables de sílice (dióxido de silicio, SiO₂) (tanto amorfa como cristalina), cal (óxido de calcio, CaO), óxido de aluminio (Al₂O₃), óxido de hierro (Fe₂O₃) y otros tipos de material de calcio (diversas sales de calcio, tales como carbonato de calcio y sulfato de calcio).

35 Aunque se usan equipos separados para eliminar las cenizas volantes, sin embargo, con el tiempo, los convertidores catalíticos se revisten con una parte de las cenizas volantes generadas durante la combustión. Finalmente, la efectividad de los convertidores catalíticos se reduce sustancialmente, es decir, se desactivan y deben retirarse del servicio. Frecuentemente, estos convertidores revestidos de cenizas volantes pueden regenerarse y pueden volverse a poner en servicio.

40 Algunos de los procedimientos para eliminar cenizas volantes o materiales de cenizas volantes de convertidores catalíticos desactivados incluyen un tratamiento de los convertidores con agua. Se usan también composiciones acuosas que incluyen componentes ácidos.

45 La publicación de patente US N° 2009/0233786 divulga un procedimiento de regeneración de un catalizador SCR para su uso en una instalación de central de energía que quema combustibles fósiles, combustibles basados en materias biológicas o una combinación de los mismos, en el que los compuestos venenosos se eliminan del catalizador. El procedimiento es adecuado para su uso durante la neutralización usando ácidos carboxílicos C₁ a C₈.

50 La publicación de patente US N° 2006/0135347 divulga un procedimiento para la regeneración de catalizadores de NO_x con una actividad reducida causada por la acumulación de fósforo y compuestos de fósforo. El procedimiento se caracteriza porque los catalizadores se tratan con una solución esencialmente acuosa de sales alcalinotérricas con reacción alcalina, solubles en agua, hidróxido de amonio o sales de amonio con reacción alcalina, o aminas orgánicas solubles en agua con un valor pK aproximado comprendido entre 2,5 y 5,5 y el exceso de álcali se neutraliza mediante un tratamiento posterior con ácidos inorgánicos u orgánicos.

La patente US N° 7.569.506 divulga un procedimiento para la regeneración de catalizadores DeNO_x que tienen una tasa de conversión SO₂/SO₃ aumentada como resultado de la acumulación de compuestos de hierro, y se caracteriza porque los catalizadores se tratan con una solución ácida esencialmente acuosa, preferentemente con un pH comprendido entre 0,5 y 4, y con una adición de antioxidantes.

5 La patente US N° 4.039.471 divulga un procedimiento para la reactivación de un catalizador de control de emisiones de automóviles envenenado con compuestos depositados de plomo y/o fósforo, comprendiendo dicho procedimiento (a) extraer inicialmente parte de los compuestos venenosos del catalizador con una solución acuosa de sal de amonio o acetato seleccionada (preferentemente acetato de amonio); (b) exponer el catalizador a una atmósfera reductora a una temperatura de 300°C a 700°C, y finalmente (c) eliminar al menos una parte de los compuestos venenosos mediante una
10 segunda extracción con una solución acuosa de sal de amonio o acetato seleccionada. Los catalizadores reactivados mediante el procedimiento incluyen aquellos que comprenden níquel, paladio, rodio, platino o combinaciones de los mismos como componentes activos sobre bases de alúmina o borato de aluminio.

El documento WO2009/001891 se refiere a un procedimiento de regeneración de un catalizador de manera que disminuya la tasa de oxidación SO₂ del catalizador mientras mejora la actividad de oxidación del mercurio.

15 La solicitud de Patente Europea 0161206 se refiere a un procedimiento de regeneración de un catalizador de desnitrificación mediante un lavado con una solución acuosa de ácido oxálico.

La patente US 3676384 se refiere a la regeneración de un catalizador granular de níquel aluminio foraminoso.

Se ha encontrado que los sustratos o convertidores catalíticos que contienen material de calcio depositado sobre los mismos, particularmente material de cenizas volantes que contiene calcio, son particularmente difíciles de limpiar y, en
20 última instancia, de reactivar. Se necesitan procedimientos adicionales para tratar los sustratos y para reactivar los convertidores catalíticos.

Sumario de la invención

La presente invención proporciona un procedimiento eficaz para eliminar material de calcio de sustratos, incluyendo convertidores catalíticos sustancialmente desactivados que tienen material de calcio depositado sobre los mismos. El
25 procedimiento permite, en particular, que los convertidores catalíticos desactivados sean recuperados a su nivel de actividad de eliminación de NO_x anterior o a un nivel de actividad de eliminación de NO_x mejorado con relación a su condición base.

Según un aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento para eliminar material de calcio de un sustrato. El procedimiento incluye proporcionar un sustrato que contenga el material de calcio y tratar el sustrato proporcionado con
30 una composición de tratamiento para eliminar al menos una parte del material de calcio del sustrato.

En una realización, la composición de tratamiento se prepara a partir de al menos un ácido policarboxílico parcialmente protonado o no protonado. Preferentemente, el al menos un ácido policarboxílico parcialmente protonado o no protonado tiene de 2 a 9 átomos de carbono. Más preferentemente, el al menos un ácido policarboxílico parcialmente protonado o no
35 protonado es un ácido dicarboxílico no protonado o un ácido tricarboxílico o ácido tetracarboxílico parcialmente protonado. Todavía más preferentemente, el al menos un ácido policarboxílico parcialmente protonado o no protonado es un ácido tricarboxílico parcialmente protonado o no protonado. Todavía más preferentemente, el ácido tricarboxílico parcialmente protonado o no protonado es ácido cítrico parcialmente protonado o no protonado, ácido isocítrico, ácido aconítico o ácido propan-1,2,3-tricarboxílico.

En otra realización de la invención, la composición de tratamiento comprende un tensioactivo no iónico.

40 En todavía otra realización, la composición de tratamiento se prepara como una sal del ácido policarboxílico parcialmente protonado o no protonado, siendo seleccionada la sal de entre un compuesto de metal alcalino, metal alcalinotérreo, amoníaco o amina orgánica.

Según otro aspecto de la invención, el sustrato es un convertidor catalítico.

Según todavía otro aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento para eliminar material de cenizas volantes de calcio de un sustrato. El sustrato que tiene el material de cenizas volantes de calcio depositado sobre el mismo se trata con una composición de tratamiento para eliminar al menos una parte del material de cenizas volantes de calcio del sustrato, comprendiendo la composición de tratamiento al menos un ácido policarboxílico. El ácido policarboxílico tiene al menos un primer valor pKa y un segundo valor pKa, y el sustrato se trata a un pH promedio por encima del primer valor pKa y el segundo valor pKa. A continuación, el sustrato tratado se enjuaga con una composición acuosa.
45

50 En una realización de la invención, el al menos un ácido policarboxílico es un ácido policarboxílico parcialmente protonado o no protonado que tiene un tercer valor pKa mayor que el segundo valor pKa. Preferentemente, la composición de

tratamiento se prepara a una concentración total de ácido policarboxílico del 1% en peso al 10% en peso, en base al peso total de la composición de ácido usada para tratar el sustrato.

5 Los procedimientos de la presente invención son particularmente efectivos para eliminar material con alto contenido de calcio, tal como material de cenizas volantes con alto contenido de calcio. En una realización, el material de cenizas volantes de calcio contiene al menos el 15% en peso de calcio, en base al peso total de las cenizas volantes.

En otra realización de la invención, el sustrato se trata a un pH de 4 a 5,5.

10 Según todavía otro aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento para regenerar un convertidor catalítico. El procedimiento incluye proporcionar un convertidor catalítico que tiene material de cenizas volantes de calcio depositado sobre el mismo, y tratar el convertidor catalítico proporcionado con una solución acuosa de ácido carboxílico para eliminar al menos una parte del calcio del sustrato. La solución se prepara a partir de al menos un ácido policarboxílico parcialmente protonado o no protonado, y el sustrato tratado se enjuaga con una composición acuosa para eliminar al menos una parte del material de cenizas volantes de calcio del sustrato. El sustrato enjuagado se seca preferentemente, y el sustrato secado se impregna con al menos un catalizador de eliminación de NO_x.

Descripción detallada de la invención

15 La presente invención se refiere a procedimientos para eliminar material de calcio de sustratos. El procedimiento es particularmente adecuado para eliminar material de cenizas volantes de calcio depositado sobre sustratos, y particularmente sustratos que contienen al menos un catalizador de reducción de óxido de nitrógeno, tal como convertidores catalíticos.

20 Según la invención, puede eliminarse una cantidad sustancial de material de calcio o material de cenizas volantes de calcio de un sustrato o convertidor catalítico usando una composición de tratamiento que contiene, o que ha sido preparada a partir de, al menos un ácido policarboxílico parcialmente protonado. La composición de tratamiento es particularmente efectiva para eliminar el material de calcio depositado o revestido sobre las superficies del sustrato junto con las cenizas volantes. Las cenizas volantes se consideran una parte del producto de combustión sólido del carbón, y el material de calcio en las cenizas volantes puede ser cualquier forma de calcio incluida en las cenizas volantes. Cuanto mayor sea el contenido de calcio del carbón, mayor será el contenido de calcio del producto sólido de combustión, es decir, las cenizas volantes. La invención es particularmente adecuada para eliminar materiales con alto contenido de calcio de un sustrato.

Sustrato

30 El sustrato que se trata para eliminar el material de calcio es preferentemente un sustrato capaz de soportar, o que tiene incrustado en el mismo, uno o más metales que actúan como catalizador, particularmente al menos un catalizador de reducción de óxido de nitrógeno. Un sustrato preferente se denomina también material de soporte de catalizador o material de sustrato de convertidor catalítico. El sustrato puede ser de cualquier material apropiado para soportar un catalizador. Los sustratos preferentes son sustratos metálicos o cerámicos. Los sustratos particularmente preferentes son sustratos metálicos o cerámicos u óxidos metálicos que tienen una configuración de tipo placa, panel, corrugada o de malla.

35 Los sustratos metálicos que pueden usarse según la presente invención pueden estar compuestos por uno o más metales o aleaciones metálicas. En una realización, los sustratos metálicos se emplean como sustrato de soporte de tipo malla. Los materiales metálicos preferentes incluyen metales y aleaciones metálicas resistentes al calor, tales como titanio y acero inoxidable, así como otras aleaciones en las que el hierro es un componente sustancial o importante. Dichas aleaciones pueden contener uno o más metales seleccionados de entre el grupo que consiste en níquel, cromo y aluminio.

40 En una realización preferente, el sustrato es un sustrato metálico, particularmente en forma de un soporte de tipo malla, en el que el material del sustrato metálico está compuesto por un material de aleación metálica. Preferentemente, el material de aleación está compuesto del 3% en peso al 30% en peso de cromo. En otra realización, el material de aleación está compuesto del 1% en peso al 10% en peso de aluminio. En todavía otra realización, el material de aleación está compuesto del 5% en peso al 50% en peso de níquel, en base al peso total del sustrato metálico, excluyendo el catalizador.

45 Las aleaciones pueden contener también pequeñas cantidades o cantidades traza de uno o más metales, tales como manganeso, cobre, vanadio, titanio y similares. La superficie de los portadores metálicos puede oxidarse a altas temperaturas, por ejemplo, 1.000°C y superiores, para mejorar la resistencia a la corrosión de la aleación, tal como mediante la formación de una capa de óxido sobre la superficie del portador. Dicha oxidación inducida por alta temperatura puede mejorar la adherencia de un soporte de óxido de metal refractario y de los componentes catalíticos al portador.

Un sustrato metálico particular que puede usarse como sustrato en un convertidor catalítico es una aleación de hierro y cromo. En una realización, la aleación de hierro-cromo tiene la forma de una lámina, y preferentemente tiene un espesor de aproximadamente 0,02 mm a aproximadamente 0,06 mm.

5 Los sustratos cerámicos que pueden usarse según la presente invención incluyen cualquier óxido metálico o material refractario adecuado. Los ejemplos de dichos materiales incluyen, pero no se limitan a, titanía, alúmina, sílice, alúmina-sílice, circonia, óxido de magnesio, óxido de hafnio, óxido de lantano, cordierita, cordierita-alfa alúmina, nitruro de silicio, circón mullita, espodumeno, alúmina-sílice magnesia, silicato de circonio, silimanita, silicatos de magnesio, circón y petalita.

10 En una realización de la invención, los convertidores catalíticos que se tratan según la presente invención tienen un sustrato que tiene una estructura o configuración de panel. Puede emplearse cualquier sustrato adecuado. En una realización, el sustrato es un sustrato monolítico del tipo que tiene múltiples pasos de flujo de gas paralelos. Los pasos son preferentemente trayectorias sustancialmente rectas que se extienden desde su entrada de fluido a su salida de fluido. El material del sustrato tiene incrustado en el mismo o depositado sobre el mismo el material catalítico, por ejemplo, al menos un catalizador de reducción de NO_x. Los pasos de flujo tienen preferentemente paredes delgadas. La forma y el tamaño adecuados de la sección transversal de los pasos de flujo incluyen una estructura trapezoidal, rectangular, cuadrada, sinusoidal, hexagonal, ovalada, circular, etc. Dichas estructuras contienen preferentemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 600 aberturas de entrada de gas (es decir, "celdas") por cada 6,45 cm² (pulgada cuadrada) de sección transversal.

Material de calcio

20 La presente invención es particularmente efectiva en la eliminación de un material de calcio que se encuentra en forma de cenizas volantes, particularmente materiales con alto contenido de calcio, de sustratos. En una realización, el material de calcio se deposita sobre el sustrato como resultado del contacto con el sustrato de al menos una parte del producto de combustión de carbón que contiene el material de calcio. En general, el producto de combustión de carbón es una mezcla de un gas y un sólido, y el material de calcio que debe eliminarse estará contenido en al menos una parte del material sólido, es decir, cenizas volantes, que entran en contacto con y son depositadas sobre el sustrato. En una realización particular, el sustrato es un convertidor catalítico para convertir los óxidos de nitrógeno en el producto de combustión en nitrógeno y oxígeno.

30 El material de calcio sobre el sustrato que se proporciona para el tratamiento está en forma de material de cenizas volantes de calcio que ha sido depositado sobre el sustrato. La invención es particularmente efectiva en la eliminación de material de cenizas volantes de calcio con un contenido relativamente alto de calcio. En una realización, el sustrato que se trata según la invención tiene depositado sobre el mismo un material de cenizas volantes de calcio procedente de la combustión de carbón sub bituminoso o lignito, que generalmente tiene un alto contenido de óxido de calcio.

35 En una realización, el material de cenizas volantes de calcio depositado sobre el sustrato procede del producto de combustión de carbón en el que el carbón no quemado tiene un contenido de óxido de calcio de al menos el 1,5% en peso, en base al peso total del carbón no quemado. En otra realización, el material de cenizas volantes de calcio procede del producto de combustión del carbón en el que el carbón no quemado tiene un contenido de óxido de calcio de al menos el 2% en peso, o al menos el 5% en peso, o al menos el 10% en peso, o al menos el 15% en peso, en base al peso total del carbón no quemado. El contenido de calcio del carbón (proporcionado en términos de óxido de calcio) se determina preferentemente según VGB Guideline, Guideline for the Testing of DENOX Catalysts, VGB-R 302 H e, 2ª edición revisada.

40 La invención es particularmente efectiva para eliminar material de calcio de un sustrato que tiene material de cenizas volantes de calcio depositado sobre el mismo, en el que la ceniza volante contiene al menos el 15% en peso de calcio, en base al peso total de la ceniza volante. El procedimiento de la invención es también eficaz para eliminar material de cenizas volantes de calcio de un sustrato en el que la ceniza volante contiene al menos el 18% en peso de calcio, así como cenizas volantes que contienen al menos el 20% en peso de calcio, en base al peso total de las cenizas volantes sobre el sustrato. El contenido de calcio de las cenizas volantes se determina preferentemente según VGB Guideline, Guideline for the Testing of DENOX Catalysts, VGB-R 302 H e, 2ª edición revisada.

Composición de tratamiento

50 El material de tratamiento que se usa para tratar o eliminar al menos una parte del material de calcio es una composición acuosa que comprende un ácido policarboxílico que está en una forma protonada particularmente eficaz para eliminar el óxido de calcio del sustrato. Preferentemente, el ácido policarboxílico que se prepara para, y se incluye en, la composición de tratamiento está en forma de un ácido policarboxílico parcialmente protonado o no protonado.

Según la presente invención, un ácido policarboxílico es un compuesto orgánico que tiene múltiples grupos ácido carboxílico funcionales (es decir, grupos carboxilo). Un ácido policarboxílico parcialmente protonado es un ácido

policarboxílico que tiene al menos un grupo carboxilo protonado y al menos un grupo carboxilo no protonado. Un ácido policarboxílico no protonado es un ácido policarboxílico que no tiene sustancialmente protones efectivamente disponibles para la donación.

5 Según la presente invención, el grupo carboxilo protonado se considera un grupo carboxilo que tiene un ion protón (es decir, H⁺) disponible para donar. Un grupo carboxilo no protonado se considera un grupo carboxilo que no tiene protones disponibles para donar. Dicho grupo no protonado puede estar en su forma base conjugada, o puede estar en su forma de sal. Preferentemente, la sal se selecciona de entre el grupo que consiste en metales alcalinos, metales alcalinotérreos, amoníaco y aminas. En una realización, la sal es una sal de sodio o de amonio. En una realización preferente, el ácido policarboxílico parcialmente protonado es un policarboxílico que tiene al menos un grupo carboxilo protonado y al menos
10 dos grupos carboxilo no protonados.

En una realización de la invención, el material de tratamiento (es decir, solución acuosa de tratamiento de ácido policarboxílico) se prepara preparando una composición de ácido policarboxílico parcialmente protonado o no protonado y, a continuación, mezclando el ácido policarboxílico parcialmente protonado o no protonado con agua para formar una solución acuosa que tiene una concentración de ácido deseada. Según la presente invención, la concentración de cualquier componente se determina según el peso del componente añadido a una mezcla para formar el material final. Por ejemplo, una concentración del 10% en peso de un componente significa que 10 partes en peso del componente se mezclan con 90 partes en peso de todos los demás componentes en la composición final para formar una concentración del 10% en peso de ese componente.
15

El material de tratamiento de la presente invención contiene una cantidad de ácido policarboxílico parcialmente protonado o no protonado eficaz para eliminar al menos una mayor parte del material de calcio presente sobre el sustrato. Preferentemente, el material de tratamiento contiene al menos el 1% en peso, más preferentemente al menos el 2% en peso, todavía más preferentemente al menos el 3% en peso, y más preferentemente al menos el 4% en peso de ácido policarboxílico parcialmente protonado o no protonado.
20

Otra forma de hacer referencia al ácido policarboxílico parcialmente protonado o no protonado de la presente invención es según su valor pKa. Tal como entendería una persona experta en la materia, el valor pKa de un ácido es un valor que representa la capacidad del ácido para disociar un protón de su componente base conjugado. Debido a que los ácidos policarboxílicos tienen más de un componente base conjugado, los ácidos policarboxílicos tienen más de un valor pKa. Por ejemplo, un ácido dicarboxílico tendrá 2 valores pKa y un ácido tricarboxílico tendrá 3 valores pKa.
25

Según la presente invención, el ácido policarboxílico usado en el material de tratamiento tendrá al menos 2 valores pKa. En una realización, la composición tendrá un primer valor pKa y un segundo valor pKa, y el tratamiento se lleva a cabo preferentemente a un pH promedio por encima del primer valor pKa y por encima del segundo valor pKa. En una realización, el tratamiento se realiza preferentemente a un pH promedio de al menos 0,1 unidades por encima del segundo pKa, siendo el primer valor pKa menor que el segundo valor pKa. Preferentemente, el tratamiento se lleva a cabo a un pH promedio no mayor de 1 unidad de pH o 2 unidades de pH por encima del segundo valor pKa.
30

En otra realización, el ácido policarboxílico tiene al menos 3 valores pKa, siendo el tercer valor pKa mayor que el primer valor pKa y mayor que el segundo valor pKa, y el tratamiento se lleva a cabo preferentemente a un pH promedio por encima del primer valor pKa y por encima del segundo valor pKa. Más preferentemente, el tratamiento se lleva a cabo a un pH promedio por debajo del tercer valor pKa. En una realización, el tratamiento se realiza preferentemente a un pH promedio de al menos 0,1 unidades por encima del segundo valor pKa, siendo el primer valor pKa menor que el segundo valor pKa. Un ejemplo de un ácido policarboxílico que tiene tales valores pKa primero, segundo y tercero es el ácido cítrico. En este tipo de ejemplo, el tratamiento se llevaría a cabo preferentemente a un pH promedio por encima de los dos valores pKa más bajos (es decir, el primer valor pKa y el segundo valor pKa) y, más preferentemente, a un pH por debajo del valor pKa más alto (es decir, el tercer valor pKa).
35
40

En una realización de la invención, el tratamiento del sustrato o convertidor catalítico con la composición ácida se lleva a cabo a un pH promedio de 4,6 a 6,2. En otra realización, el tratamiento del sustrato con la composición ácida se lleva a cabo a un pH promedio de 5 a 6.
45

El sustrato o convertidor catalítico se trata o se pone en contacto con el material de tratamiento durante un tiempo que elimina una cantidad sustancial, es decir, una mayor parte, de las cenizas volantes que contienen calcio del sustrato que se está tratando. Preferentemente, el sustrato se trata o se pone en contacto con el material de tratamiento durante al menos 10 minutos. Más preferentemente, el sustrato se trata o se pone en contacto con el material de tratamiento durante al menos 1 hora y más preferentemente durante al menos 2 horas. El tratamiento puede extenderse durante tanto tiempo como se desee, pero es preferente que el tratamiento no sea mayor de 48 horas, más preferentemente no mayor de 24 horas.
50

El sustrato o convertidor catalítico se trata o se pone en contacto preferentemente con el material de tratamiento en un

recipiente que es adecuado para sumergir el sustrato o convertidor en el material de tratamiento. Es preferente la agitación durante el tratamiento. Puede agitarse el material de tratamiento o puede moverse el sustrato o convertidor para causar agitación. El material de tratamiento puede ser agitado mediante cualquier medio adecuado, incluyendo mediante medios mecánicos o haciendo fluir un fluido, tal como aire, a través del material de tratamiento.

- 5 La temperatura media durante el tratamiento del sustrato o convertidor es preferentemente de al menos 10°C. Más preferentemente, la temperatura media durante el tratamiento del sustrato o convertidor es preferentemente de 10°C a 90°C, más preferentemente de 20°C a 80°C, y más preferentemente de 30°C a 60°C.

10 El ácido policarboxílico de la presente invención es preferentemente un ácido dicarboxílico, un ácido tricarboxílico o un ácido tetracarboxílico. Puede usarse de manera efectiva uno o cualquier combinación de más de uno de estos ácidos policarboxílicos. Los ácidos policarboxílicos pueden ser saturados o insaturados. Preferentemente, el material de tratamiento incluye un ácido policarboxílico que tiene de 2 a 9 carbonos, más preferentemente de 2 a 6 carbonos, y más preferentemente de 4 a 6 carbonos.

15 Los ejemplos de ácidos dicarboxílicos que pueden usarse según la presente invención incluyen, pero no se limitan a, ácido oxálico, ácido malónico, ácido tartrónico, ácido málico, ácido succínico, ácido tartárico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido glutárico, ácido adipico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico.

Los ejemplos de ácidos tricarboxílicos que pueden usarse según la presente invención incluyen, pero no se limitan a, ácido cítrico, ácido isocítrico, ácido aconítico, ácido propan-1,2,3-tricarboxílico (por ejemplo, ácido tricarbálico o ácido carballíco) y ácido trimésico.

20 Los ejemplos de ácidos tetracarboxílicos que pueden usarse según la presente invención incluyen, pero no se limitan a, ácido piromélico, ácido 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxílico, ácido 3,3',4,4'-benzofenonetetracarboxílico, ácido 3,3',4,4'-difenisulfonatetetracarboxílico, ácido 3,3',4,4'-difeniletetetracarboxílico, ácido 2,3,3',4'-benzofenonetetracarboxílico, ácido 2,3,6,7-naftalenetetracarboxílico, ácido 1,2,5,6-naftalenetetracarboxílico, ácido 3,3',4,4'-difenilmetanetetracarboxílico, 2,2-bis(3,4-dicarboxifenil)propano, 2,2-bis(3,4-dicarboxifenil)hexafluoropropano, 3,4,9,10-tetracarboxiperileno, 2,2-bis[4-(3,4-dicarboxifenoxi)fenil]propano, 2,2-bis[4-(3,4-dicarboxifenoxi)fenil]hexafluoropropano, ácido butanetetracarboxílico y ácido ciclopentanetetracarboxílico.

25

Tensioactivo

30 El material de tratamiento usado según la presente invención puede comprender, además, en una realización alternativa, al menos un tensioactivo. Se considera que un tensioactivo (es decir, un agente tensioactivo) es cualquier compuesto que reduce la tensión superficial cuando se disuelve en agua o soluciones acuosas, o que reduce la tensión interfacial entre dos líquidos, o entre un líquido y un sólido. Preferentemente, el material de tratamiento de sustrato incluye además al menos el 0,01% en peso de tensioactivo, más preferentemente al menos el 0,05% en peso de tensioactivo, en base al peso total del material de tratamiento. También es preferente que el material de tratamiento contenga no más del 0,5% en peso, más preferentemente no más del 0,2% en peso de tensioactivo, en base al peso total del material de tratamiento.

35 El tensioactivo puede ser cualquier tensioactivo aniónico, catiónico, zwitteriónico o no iónico adecuado. Los tensioactivos no iónicos son preferentes, particularmente cuando el sustrato que se trata es un convertidor catalítico, ya que los tensioactivos no iónicos estarán suficientemente desprovistos de iones que podrían considerarse desactivadores de los componentes catalíticos en el convertidor catalítico. Los ejemplos no limitativos de tensioactivos no iónicos incluyen, pero no se limitan a, alcoxilatos de alquilo, alquilésteres, alcanoles de polioxietileno, ésteres de ácido alifático de alcoholes polihídricos, polioxietilenoalquiléteres, dioles de polioxietileno, tensioactivos de tipo siloxano y monoalquil éteres de alquileglicol.

40

Tratamiento ultrasónico, secado, impregnación

45 Después del tratamiento con la composición de tratamiento, el sustrato o convertidor se enjuaga preferentemente con una composición acuosa para eliminar adicionalmente al menos una parte del material de calcio. El enjuague puede conseguirse mediante cualquier medio práctico. Los ejemplos de enjuague incluyen, pero no se limitan a, pulverización, inmersión o una combinación de procedimientos.

La composición acuosa usada para enjuagar está compuesta preferentemente por al menos el 50% en peso de agua. Más preferentemente, la composición de enjuague acuosa es agua destilada, agua desionizada o agua corriente.

50 En una realización de la invención, las cenizas volantes y las partículas grandes de contaminantes sobre la superficie del sustrato a tratar se eliminan físicamente del sustrato o convertidor antes del tratamiento con la composición de tratamiento. Esta eliminación física de cenizas volantes y contaminantes puede conseguirse, por ejemplo, moviendo una corriente de vapor presurizado, por ejemplo, aire, a través o a través del sustrato o convertidor para aflojar o desalojar el

material que se ha acumulado sobre el sustrato o convertidor. En un ejemplo particular, se usa una pistola de aire (por ejemplo, 345-690 pKa (50-100 psi)) como fuente de aire a presión. Puede usarse un dispositivo de vacío para recoger las partículas sueltas o desalojadas. El tiempo total para desalojar partículas del sustrato o convertidor depende del tamaño del sustrato o convertidor, pero es típicamente de 5 a 60 minutos.

5 La eliminación del material de calcio puede mejorarse mediante un tratamiento ultrasónico. El tratamiento ultrasónico se realiza exponiendo la composición de tratamiento usada para tratar el sustrato o convertidor con sonido ultrasónico. La composición a la que se aplica el sonido ultrasónico puede ser cualquiera de las composiciones de ácido policarboxílico descritas en la presente memoria. Preferentemente, el tratamiento ultrasónico o la exposición a sonido ultrasónico se aplica durante el tratamiento, durante el enjuague o ambos.

10 En una realización, el sustrato o convertidor catalítico se expone a una vibración ultrasónica de alta frecuencia, con un flujo simultáneo de composición de tratamiento a través del sustrato o convertidor. La intensidad del ultrasonido puede regularse y adaptarse al grado de suciedad. Preferentemente, el sonido ultrasónico se aplica en el intervalo de aproximadamente 15 kHz por cada 5 vatios por cada litro de composición acuosa a aproximadamente 40 kHz por cada 5 vatios por cada litro de composición acuosa, más preferentemente de aproximadamente 18 kHz por cada 5 vatios por cada litro de composición acuosa a aproximadamente 30 kHz por cada 5 vatios por cada litro de composición acuosa.

Después de enjuagar, el sustrato o convertidor se seca. El secado puede conseguirse mediante un medio adecuado. Preferentemente, el sustrato o convertidor se seca al aire. Más preferentemente, el sustrato o convertidor enjuagado se seca haciendo pasar aire a través del sustrato o convertidor. El aire que se usa para el secado está preferentemente a una temperatura de 20°C a 400°C, más preferentemente de 100°C a 300°C.

20 Una vez secado el sustrato o convertidor, el sustrato o convertidor puede impregnarse con al menos un catalizador de eliminación de NOx. Esta impregnación puede usarse para devolver el sustrato o convertidor a su actividad de eliminación de NOx anterior o para mejorar la actividad de eliminación de NOx de cualquier condición de referencia. El sustrato o convertidor puede impregnarse con uno o más metales catalizadores de reducción de NOx seleccionados de entre el grupo que consiste en metales del Grupo 4, 5 y 6. En una realización, el sustrato o convertidor catalítico se impregna con vanadio o tungsteno de manera que el componente activo esté soportado o integrado en el sustrato o convertidor.

25 Como un ejemplo de impregnación del sustrato o convertidor catalítico con vanadio, puede empaparse en una solución acuosa preparada disolviendo un compuesto de vanadio (por ejemplo, oxalato de vanadio, metavanadato de amonio o sulfato de vanadilo) en agua, un ácido orgánico o una solución de amina. Como un ejemplo, un catalizador tratado con ácido fosfórico se coloca en una solución de oxalato de vanadio que contiene del 0,1% en peso al 4% en peso de vanadio en forma de pentóxido de vanadio durante un período de 1 minuto a 60 minutos, preferentemente de 2 minutos a 20 minutos. Después de la impregnación con vanadio, el sustrato o convertidor catalítico se trata térmicamente en un horno de secado a una temperatura final de al menos 150°C, preferentemente al menos 200°C. La cantidad real de vanadio absorbida por el sustrato o convertidor catalítico en el proceso de impregnación se mide mediante espectroscopía de fluorescencia de rayos X. En una realización, el sustrato impregnado o el convertidor catalítico contiene aproximadamente el 1% en peso a aproximadamente el 3% en peso de V₂O₅, en base al peso total del sustrato o convertidor catalítico impregnado.

40 Como un ejemplo de impregnación del sustrato o convertidor catalítico con tungsteno, puede empaparse en una solución acuosa preparada disolviendo un compuesto de tungsteno (por ejemplo, tungstato de amonio o cloruro de tungsteno) en agua, ácido clorhídrico, una solución de amina o un ácido orgánico. En una realización, el tungsteno se impregna en combinación con vanadio. Esto puede conseguirse en una sola etapa o en etapas separadas.

45 Como un ejemplo de impregnación de tungsteno y vanadio, formas químicamente compatibles de tungsteno y vanadio, tales como vanadato de amonio y para-tungstato de amonio, se combinan en una única solución que contiene del 0,5% al 3% de vanadio en la solución de vanadato de amonio (medida como V₂O₅), y del 3% al 8% de tungsteno en la solución de para-tungstato de amonio (medido como WO₃). Un catalizador tratado con ácido fosfórico se expone a esta solución que contiene metal base durante un período de 30 segundos a 60 minutos, preferentemente de 2 minutos a 20 minutos y, a continuación, se trata con calor en un horno de secado a una temperatura final de al menos 150°C, preferentemente al menos 200°C.

50 En una realización, el tungsteno se impregna como para-tungstato de amonio, y preferentemente el sustrato o convertidor catalítico se trata con calor en un horno de calcinación para convertir el para-tungstato de amonio en su forma de óxido catalíticamente útil, WO₃, preferentemente a al menos 500°C, más preferentemente 600°C. Después del tratamiento térmico y las calcinaciones, las concentraciones de vanadio y tungsteno se miden mediante espectroscopía de rayos X de fluoruro. Las concentraciones deseables de estos metales serían del 0,5% en peso de pentóxido de vanadio y del 2% en peso al 9% en peso de trióxido de tungsteno, en base al peso total del sustrato o convertidor catalítico impregnado.

Ejemplo

La invención se aclarará adicionalmente mediante el siguiente ejemplo.

5 Se preparó ácido cítrico parcialmente protonado mediante la adición de 2 equivalentes -OH, en forma de NaOH (de manera alternativa, puede usarse NH₄OH). La determinación de que se había añadido la cantidad correcta de equivalentes de -OH se realizó supervisando el pH; cuando se había añadido suficiente base a la solución de ácido cítrico de manera que el pH alcanzó ~4,8, la solución estaba lista para su uso. El segundo pK para el ácido cítrico es 4,77. El ácido cítrico parcialmente protonado se mezcló con agua para producir una composición final que tenía una concentración de ácido comprendida en el intervalo del 3% en peso al 5% en peso. Se mezcló también un tensioactivo con el agua y el ácido para producir una composición final que tenía una composición tensioactiva comprendida en el intervalo del 0,1% en peso al 0,2% en peso.

10 Se sumergió un catalizador de tipo panal que contenía material de cenizas volantes con alto contenido de calcio en la composición de tratamiento final y la composición de tratamiento se mantuvo a una temperatura comprendida en el intervalo de 45°C a 55°C durante aproximadamente 15 horas. La solución se sometió a circulación vigorosa durante el transcurso del tratamiento. El módulo catalizador en este ejemplo consistía en 72 elementos catalizadores de tipo panal separados, cada uno con 441 canales a través de los cuales pasaría normalmente el gas de combustión para permitir que se produzca la reacción de reducción de NO_x deseada en el interior del catalizador. Una inspección visual determinó que más del 80% de los canales en el módulo de catalizador estaban tapados con un material similar al yeso duro que consistía en carbonato de calcio y sulfato de calcio antes del tratamiento. Esto hacía que el catalizador fuera ineficaz para eliminar los óxidos de nitrógeno del gas de combustión. Después del tratamiento con la solución de ácido cítrico parcialmente protonado, una inspección visual determinó que menos del 5% de las celdas todavía estaban tapadas con cenizas volantes.

20 La divulgación anterior proporciona realizaciones ilustrativas de la invención y no pretende ser limitativa. Tal como entienden las personas expertas en la materia, la invención global, tal como se define en las reivindicaciones, abarca otras realizaciones preferentes no enumeradas específicamente en la presente memoria.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de eliminación de cenizas volantes que contienen calcio de un sustrato, que comprende: proporcionar un sustrato que contiene cenizas volantes que contienen calcio; y tratar el sustrato proporcionado con una composición de tratamiento para eliminar al menos una parte de las cenizas volantes que contienen calcio del sustrato, en el que la composición de tratamiento comprende una sal de un ácido policarboxílico parcialmente protonado, seleccionándose la sal de entre un compuesto de metal alcalino, amoníaco o amina orgánica.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el al menos un ácido policarboxílico parcialmente protonado tiene de 2 a 9 átomos de carbono.
- 10 3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el al menos un ácido policarboxílico parcialmente protonado es un ácido tricarboxílico o ácido tetracarboxílico parcialmente protonado.
4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que el ácido parcialmente protonado es ácido cítrico, ácido isocítrico, ácido aconítico o ácido propan-1, 2, 3-tricarboxílico parcialmente protonado.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición de tratamiento comprende un tensioactivo no iónico.
- 15 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el sustrato es un convertidor catalítico.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que después del tratamiento con la composición de tratamiento, el sustrato se enjuaga con una composición acuosa.
- 20 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende: proporcionar un sustrato que tiene el material de cenizas volantes de calcio depositado sobre el mismo; tratar el sustrato con la composición de tratamiento para eliminar al menos una parte del material de cenizas volantes de calcio del sustrato, en el que la composición de tratamiento comprende una sal de al menos un ácido policarboxílico que tiene al menos un primer valor pKa y un segundo valor pKa y el sustrato se trata a un pH medio por encima del primer valor pKa y el segundo valor pKa; y enjuagar el sustrato tratado con una composición acuosa.