



①9



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

①1 Número de publicación: **2 358 517**

⑤1 Int. Cl.:
B01J 38/48 (2006.01)

①2

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑨6 Número de solicitud europea: **05027634 .4**

⑨6 Fecha de presentación : **16.12.2005**

⑨7 Número de publicación de la solicitud: **1797954**

⑨7 Fecha de publicación de la solicitud: **20.06.2007**

⑤4 Título: **Procedimiento de tratamiento de catalizadores de gas de humo.**

④5 Fecha de publicación de la mención BOPI:
11.05.2011

④5 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
11.05.2011

⑦3 Titular/es: **EVONIK ENERGY SERVICES GmbH**
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE

⑦2 Inventor/es: **Blohm, Maik y**
Brüggendick, Hermann

⑦4 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

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 tratamiento de catalizadores de gas de humo.

- 5 La invención concierne a un procedimiento de tratamiento de un soporte de catalizador.

Para acelerar catalíticamente reacciones químicas en flujos de fluido se emplean catalizadores que están aplicados sobre soportes de catalizador o que están contenidos en estos. Estos soportes presentan usualmente al menos una superficie de contacto de un material poroso. La superficie formada por el material poroso y agrandada está ocupada con centros activos que favorecen una reacción de reaccionantes arrastrados en el flujo de fluido. Por superficie de contacto ha de entenderse aquí una limitación macroscópica del material de soporte que limita con el flujo de fluido. Esta superficie de contacto debe diferenciarse de las superficies de pared de los poros que están formadas con menores dimensiones parcialmente microscópicas debido a superficies que limitan espacios de poros o volúmenes de poros. Las superficies de pared de tales poros, que desembocan en una abertura de la superficie de contacto, se confunden con la superficie de contacto y agrandan la superficie accesible para el flujo de fluido.

El fluido circulante y con él los reaccionantes entran (se difunden) en el sistema de poros formado por poros, se ponen en contacto con los centros activos que se encuentran en las superficies de pared de los poros y son adsorbidos allí. Los reaccionantes son sometidos entonces a una reacción y los productos de reacción son liberados por desorción y se difunden volviendo del sistema de poros al flujo de fluido. Tales soportes de catalizador se emplean especialmente en procesos en los que gases de escape deben liberarse de materias arrastradas no deseadas, tal como, por ejemplo, en la depuración de humo en centrales eléctricas de combustión.

En la combustión de combustibles fósiles (o bien de residuos y/o biomasa) en centrales eléctricas se forman contaminantes del aire que deben ser retirados a causa de su nocividad para el medio ambiente. Aparte de los polvos, que se pueden retirar de flujos de gas de humo por medio de equipos de deposición de polvo, se retiran compuestos de azufre con instalaciones de desulfuración. Sin embargo, en los combustibles fósiles están contenidos especialmente también compuestos de nitrógeno que se transforman en óxidos de nitrógeno en el gas de humo. Asimismo, el nitrógeno del aire de combustión se transforma parcialmente en óxidos de nitrógeno en las condiciones que se presentan en la combustión. Por consiguiente, en la producción de óxidos de nitrógeno se diferencia entre producción térmica, formación inmediata de óxidos de nitrógeno y formación de óxidos de nitrógeno a partir de nitrógeno de combustible. Por motivos de contaminación del medio ambiente, se debe reducir la proporción de óxidos de nitrógeno (NO_x) en el gas de escape.

35 Aparte de la reducción de la formación de óxidos de nitrógeno por medio de medidas primarias, es decir, medidas técnicas de combustión, es cada vez más usual también en centrales eléctricas la aplicación de medidas secundarias, es decir, la retirada de NO_x de los gases de humo.

En particular, los procedimientos de reducción catalítica son relevantes debido a su aplicabilidad a gran escala técnica junto a otros procedimientos (por ejemplo, catalización selectiva no catalítica).

Los llamados procedimientos de reducción catalítica selectiva (SCR) sirven para la reducción de NO_x a gran escala técnica. El NO_x se hace reaccionar aquí con NH_3 (amoníaco) para obtener agua y nitrógeno. En presencia de catalizadores, la reacción se desarrolla más rápidamente y/o a más baja temperatura y, por tanto, es adecuada también para altas velocidades de circulación de los flujos de gas de humo. Los catalizadores empleados consisten usualmente en materiales base cerámicos como soportes de catalizador, en los que están homogéneamente incorporados compuestos metálicos activos o sobre cuya superficie se aplican compuestos metálicos activos que se unen con el material base (se prohíbe casi siempre un sencillo revestimiento con compuestos metálicos debido a las cargas mecánicas en el flujo de gas de humo). Como componente principal para los soportes de catalizador se emplea a menudo dióxido de titanio y los centros activos forman mezclas de compuestos de vanadio, wolframio, molibdeno, cobre y/o hierro. Se pueden utilizar también zeolitas como soportes de catalizador.

En el empleo de catalizadores para la reducción de óxidos de nitrógeno es problemático el hecho de que existen reacciones competidoras que son favorecidas también por los centros activos y que especialmente tienen como consecuencia una oxidación no deseada de dióxido de azufre para dar trióxido de azufre.

Asimismo, al aumentar la longevidad del catalizador disminuyen la actividad de catalizador (la reducción deseada de óxidos de nitrógeno) y (debido a una competencia aminorada) la relación de acción catalítica deseada a acción catalítica no deseada. Por tanto, después de cierto tiempo es necesaria la reactivación de soportes de catalizador, en la que se depuran los soportes de catalizador, se retiran productos de reacción y se ocupa o dopa el material de soporte con nuevos centros activos. Se incorpora para ello en los poros del soporte de catalizador una sustancia catalíticamente relevante con ayuda de un fluido de transporte. La incorporación se efectúa a través de aberturas de la superficie de contacto en las que desembocan los respectivos poros (los poros sin comunicación de fluido con aberturas de la superficie de contacto no son relevantes, ya que en estos no puede penetrar gas de humo durante el funcionamiento). La sustancia catalíticamente relevante permanece sobre las superficies de las paredes de los poros después de la retirada del fluido de transporte y forma allí centros activos.

Se conoce por el documento EP 0974397A2 un procedimiento de regeneración de catalizadores. Se depuran los catalizadores y se les trata bajo la acción de una solución ácida. A continuación, se impregnan los catalizadores con una sustancia catalíticamente activa.

Usualmente, los catalizadores reactivados de esta manera presentan una actividad comparable a la de los catalizadores recién fabricados. No obstante, ocurre que empeora la relación de actividad (la catálisis de la reacción de óxidos de nitrógeno) a reacciones no deseadas.

La invención comienza en este punto

El problema de la invención consiste en proporcionar un procedimiento de tratamiento de un soporte de catalizador que pueda emplearse tanto para la primera fabricación de catalizadores como para su activación renovada y que haga posible una alta actividad del catalizador, sin reforzar las reacciones secundarias no deseadas.

El problema se resuelve según la invención por medio de procedimiento con las características de la reivindicación 1.

Según el procedimiento, se depura el soporte de catalizador SCR y se retiran productos de reacción de dicho soporte de catalizador SCR.

Se trata seguidamente el soporte de catalizador, que presenta al menos una superficie de contacto de un material poroso, a cuyo fin se incorpora primeramente un fluido de bloqueo en los poros de tal manera que se llenen los poros con el fluido de bloqueo en zonas alejadas de la superficie de contacto situadas más allá de una profundidad de poro determinada.

A continuación, con ayuda de un fluido de transporte se introduce por inmersión en poros del soporte de catalizador (que desembocan en aberturas en la superficie de contacto) al menos una sustancia catalíticamente relevante a partir de la cual se puede formar una sustancia catalíticamente relevante del grupo de óxido de wolframio, pentóxido de vanadio y óxido de molibdeno.

Además, se retiran de los poros el fluido de bloqueo y el fluido de transporte, permaneciendo al menos parcialmente la sustancia catalíticamente relevante sobre las superficies de las paredes de los poros, de modo que en al menos una pluralidad de poros una cantidad - remanente sobre las superficies de las paredes de los poros y referida a la superficie - de la sustancia catalíticamente relevante dependa del lugar dentro de cada poro de tal manera que la cantidad referida a superficie de la sustancia catalíticamente relevante dentro del poro disminuya al sobrepasarse la profundidad determinada de este poro.

Una sustancia catalíticamente relevante es aquí una sustancia que es catalíticamente activa o que puede formarse a partir de la sustancia catalíticamente activa, por ejemplo por tratamiento con temperatura (calcinación). El fluido de transporte puede ser un líquido o un gas o una mezcla cualquiera, por ejemplo un aerosol o una espuma. La sustancia catalíticamente relevante puede estar disuelta en el fluido o distribuida en éste en forma de partículas finísimas, pudiendo ser, por ejemplo, parte integrante de las gotitas de aerosol. Según la invención, la introducción de la sustancia catalíticamente relevante en los poros se efectúa de tal manera que en al menos una pluralidad de poros una cantidad - remanente sobre las superficies de las paredes de los poros y referida a superficie - de la sustancia catalíticamente relevante dependa del lugar dentro de cada poro de tal manera que la cantidad referida a la superficie de la sustancia catalíticamente relevante dentro del poro disminuya al sobrepasarse una profundidad de poro determinada.

La invención se basa en el conocimiento de que las reacciones catalíticas deseadas tienen lugar predominantemente en la zona de los poros próxima a la superficie de contacto y se suprimen allí - debido a la competencia - las reacciones no deseadas, mientras que en zonas más profundas de los poros predominan las reacciones no deseadas, por lo que se deberán reducir allí los centros catalíticamente activos.

Por consiguiente, la sustancia catalíticamente relevante es introducida de manera diferenciada en el sistema de poros del soporte de catalizador y todo el sistema de poros no es ocupado de manera indiferenciada (como en el estado de la técnica) con la sustancia. La ocupación cuantitativa de las superficies de las paredes de los poros (superficies de los poros) con la sustancia introducida o para el llenado de los espacios de los poros con el fluido de transporte se efectúa en función de la situación o posición del lugar de las respectivas superficies de poro o de los respectivos espacios de poro dentro del poro. Según a qué profundidad de poro esté situada la respectiva superficie de pared del poro, es decir, dependiendo de qué trayecto tengan que recorrer los componentes del gas de humo desde la abertura del poro en la superficie de contacto hasta el lugar de la superficie de la pared del poro, permanece sobre la superficie de la pared del poro una cantidad diferente de sustancia catalíticamente relevante. La sustancia se presenta en forma iónica en el fluido de transporte. Por profundidad de poro ha de entenderse el trayecto de recorrido medido desde la abertura a lo largo del poro hasta un lugar en el poro. Este trayecto puede ser como máximo tan grande como la extensión total del poro dentro del material, es decir, la profundidad total de un poro.

Según la invención, la cantidad referida a superficie de la sustancia catalíticamente relevante disminuye después de sobrepasarse una profundidad de poro determinada. La "profundidad de poro determinada" para todos los poros que desemboquen en la superficie de contacto podría ser aquí independiente del diámetro y de la forma del poro. Sin embargo, la profundidad de poro determinada, más allá de la cual disminuye la cantidad de la sustancia catalíticamente relevante (referido a la superficie ocupada), depende preferiblemente de la forma del poro, siendo, por ejemplo, para un poro de diámetro grande mayor que para un poro estrecho. La profundidad de poro determinada corresponde preferiblemente a una profundidad de penetración en el poro que, para un fluido dado y un tiempo prefijado, es alcanzada por el fluido. La disminución de la ocupación más allá de la profundidad de poro determinada puede producirse a saltos o continuamente. Con la manifestación de que la ocupación de la pared disminuye después de alcanzarse una profundidad de poro determinada no se pretende excluir que la ocupación de la pared pueda disminuir también insignificamente antes de que se alcance la profundidad de poro determinada; esta ocupación puede aumentar, mantenerse constante, disminuir insignificamente y/o fluctuar antes de que se alcance la profundidad de poro determinada. Sin embargo, se pretende manifestar con esto que, después de alcanzada la profundidad de poro determinada, se presenta un salto cualitativo en la intensidad y/o la naturaleza de la disminución; la disminución pasa a ser a saltos o se intensifica continuamente. Con la ocupación así conseguida de las paredes de los poros con la sustancia catalíticamente relevante se garantiza que se fomenten en menor grado las reacciones competidoras no deseadas que tienen lugar en zonas más profundas de los poros. Según los procedimientos de tratamiento conocidos en el estado de la técnica, se tiene que, en contraste con esto, aumenta frecuentemente la ocupación de la superficie al aumentar la profundidad de los poros, ya que se inunda el sistema de poros con un fluido de transporte y a continuación se seca el soporte de catalizador. En este caso, la sustancia arrastrada por el fluido de transporte se concentra regularmente (de manera no deseada) en los espacios traseros de los poros.

En el procedimiento según la invención se introduce primeramente un fluido de bloqueo en los poros de tal manera que estos poros se llenen con el fluido de bloqueo en zonas alejadas de las superficies de contacto situadas más allá de la profundidad de poro determinada.

A continuación, se introduce el fluido de transporte en los poros del material, conteniendo el fluido de transporte la sustancia catalíticamente relevante. El fluido de bloqueo y el fluido de transporte son retirados al menos parcialmente de los poros, de modo que la sustancia catalíticamente relevante permanece al menos parcialmente sobre las superficies de las paredes de los poros.

Una vez que se ha introducido el fluido de bloqueo, los poros accesibles están parcialmente llenos, de modo que las zonas más profundas de los poros están ya bloqueadas por el fluido de bloqueo al introducir el fluido de transporte. Por consiguiente, durante la aportación subsiguiente del fluido de transporte se llenan especialmente las zonas de poros (próximas a la superficie) que presentan una menor distancia a la superficie de contacto del soporte de catalizador. En el fluido de transporte está disuelta la sustancia catalíticamente relevante (o bien ésta es transportada de otra manera con el fluido).

En el caso ideal, después de la introducción del primer fluido y del segundo fluido se llenan completamente todos los poros accesibles con el fluido de bloqueo y el fluido de transporte. Dado que la sustancia catalíticamente relevante es transportada en el fluido de transporte, solamente entran en contacto con la sustancia catalíticamente relevante las superficies de las paredes de los poros (próximas a la superficie) que limitan con el fluido de transporte. En el límite de fase entre el fluido de bloqueo y el fluido de transporte puede tener lugar también ciertamente una difusión de la sustancia catalíticamente relevante en el fluido de bloqueo, pero ésta no varía en nada con los tiempos de permanencia usuales de los fluidos en los poros debido a que la cantidad de la sustancia catalíticamente relevante introducida es sensiblemente más grande en zonas de pequeña profundidad de poro que en zonas de mayor profundidad de poro.

Después de retirar de los poros el fluido de bloqueo y el fluido de transporte queda sustancia catalíticamente relevante en los poros.

Según la invención, una cantidad grande del fluido de transporte con la sustancia llega a zonas de pequeña profundidad de poro (zonas de poro próximas a la superficie de contacto). En zonas de poro en las que el flujo de gas de humo tiene que recorrer un camino más largo para alcanzarlas (profundidad de poro grande), se introduce menos sustancia.

Como resultado, el procedimiento según la invención proporciona un soporte de catalizador activado que presenta centros activos en alto grado en las zonas de poro a las que puede llegar fácilmente el flujo de gas de humo junto con otras materias (por ejemplo, amoníaco), y que contiene menos centros activos en las zonas en las que se producen en grado reforzado las reacciones secundarias no deseadas. Carece aquí de importancia la configuración exterior que presente el soporte de catalizador. Por ejemplo, el procedimiento puede aplicarse igualmente a catalizadores de nido de abeja o de placas.

Como fluido de transporte puede emplearse cualquier fluido en el que se pueda arrastrar una sustancia catalíticamente relevante, por ejemplo por disolución de la sustancia. En particular, se pueden emplear como fluido de transporte gases, líquidos o bien aerosoles. Por sustancia catalíticamente relevante ha de entenderse cualquier materia

que tenga una acción catalítica o a partir de la cual pueda formarse, al aplicarla o después de aplicarla sobre el material de soporte, un compuesto catalíticamente eficaz (por ejemplo, mediante pasos de tratamiento posterior físico y/o químico).

Los catalizadores activados con ayuda del procedimiento según la invención generan, para una capacidad comparable (actividad), menos productos de reacción secundarios no deseados, tal como, por ejemplo trióxido de azufre. Por tanto, se aminoran la puesta en peligro de partes subsiguientes de la instalación por efecto de productos de reacción secundarios (el trióxido de azufre conduce, por ejemplo, a corrosión) y se incrementan su vida útil y la seguridad de funcionamiento de toda la instalación. Se evitan costes para mantenimiento, reparaciones y fallos de producción adicionales y se reduce el riesgo de casos de avería. Se aminoran estelas visibles de gas de escape. Eventualmente, se puede suprimir una deposición de trióxido de azufre necesaria en otros casos.

Preferiblemente, la introducción en el procedimiento según la invención se efectúa de modo que en al menos una pluralidad de los poros una cantidad - remanente en las superficies de las paredes de los poros y referida a la superficie - de la sustancia catalíticamente relevante depende de la profundidad de poro dentro de cada poro de tal manera que la cantidad referida a superficie aumenta, permanece sustancialmente constante o a lo sumo disminuye insignificamente hasta la profundidad de poro determinada y, después de sobrepasar la profundidad de poro determinada, comienza a disminuir bruscamente o el aumento de la cantidad referida a superficie, después de sobrepasada la profundidad de poro determinada, comienza a disminuir bruscamente.

En las proximidades de la abertura del poro hacia la superficie de contacto, es decir, en la zona de pequeña profundidad de poro, no disminuye sustancialmente la ocupación de la pared del poro, pudiendo tanto disminuir como aumentar aquí la ocupación en dependencia del procedimiento. A partir de una profundidad de poro t_i , la ocupación referida a superficie desciende netamente en la dirección de la profundidad de poro creciente, de modo que algunas zonas con una profundidad de poro $> t_i$ están menos ocupadas. La transición puede producirse aquí bruscamente a lo largo de una pequeña distancia en el sentido de que la ocupación descienda hasta una ocupación sensiblemente más pequeña dentro de una corta distancia. Sin embargo, es posible también que, a partir de una profundidad de poro $> t_i$, la ocupación disminuya uniformemente (por ejemplo, en forma lineal, cuadrática o exponencial). Con la formulación aquí empleada, consistente en que la cantidad o su incremento "comience a descender bruscamente", deberá entenderse una variación de la dependencia funcional de la ocupación de la superficie respecto de la profundidad de poro, en la que se presenta un descenso aproximadamente brusco en la función o en una de sus derivaciones y la función - prescindiendo de fluctuaciones superpuestas - desciende continuamente.

En el procedimiento según la invención la introducción del fluido de bloqueo en una pluralidad de poros se efectúa preferiblemente de tal manera que la pluralidad de poros se llene al menos parcialmente con el primer fluido en un primer paso de llenado y a continuación el fluido de bloqueo introducido sea retirado parcialmente de los poros en un paso de retirada.

La introducción del fluido de bloqueo en un paso de llenado y en un paso de retirada subsiguiente puede manejarse en la práctica con especial sencillez, ya que aprovecha las propiedades naturales del sistema de poros y de los procesos termodinámicos en el soporte de catalizador. En particular, se puede introducir un fluido en un sistema de poros por medio de procedimientos corrientes, de modo que este sistema se llene del mejor modo posible. Por otro lado, la retirada del fluido de las zonas de pequeña profundidad de poro es más sencilla que su retirada de zonas de poros más interiores.

En el paso de llenado se efectúa primeramente un llenado casi completo del sistema de poros accesible y seguidamente, en el paso de retirada, se efectúa la retirada del fluido de bloqueo de las zonas de los poros que se encuentran a pequeña profundidad de poro. Se garantiza así que el fluido permanezca principalmente en las zonas situadas a mayor profundidad en el interior, de modo que quede garantizada la distribución requerida del fluido de bloqueo para bloquear estas zonas para el fluido de transporte.

En el procedimiento anteriormente citado es especialmente ventajoso que el soporte de catalizador sea impregnado en el fluido de bloqueo durante el paso de llenado.

Una impregnación del soporte de catalizador en el fluido de bloqueo garantiza una distribución uniforme del fluido en el sistema de poros, especialmente cuando se utilizan medios de asistencia conocidos (por ejemplo, ultrasonidos, calentamiento). Esta impregnación se utiliza, por ejemplo, en procedimientos conocidos e indiferenciados para reactivar soportes de catalizador depurados; por tanto, se puede recurrir a las experiencias correspondientes. Sin embargo, estos procedimientos conocidos presentan los inconvenientes citados de la distribución indiferenciada de la sustancia catalíticamente relevante. En el procedimiento según la invención se distribuye de manera uniforme solamente el fluido de bloqueo. Por el contrario, este paso de llenado no proporciona la distribución diferenciada deseada del fluido de bloqueo e indirectamente la distribución de la sustancia catalíticamente relevante, sino que esto lo hace el paso de retirada (la retirada parcial del fluido de bloqueo). El fluido de bloqueo es retirado parcialmente del sistema de poros del soporte de catalizador, de preferencia por medio de secado.

Si, por ejemplo, se impregna el material del soporte de catalizador en el fluido de bloqueo y se llena casi completa-

mente el sistema de poros accesible con el fluido de bloqueo, se tiene entonces que, naturalmente, en un paso de secado subsiguiente se retira primero fluido de las zonas del sistema de poros próximas a la superficie de contacto. Se garantiza así la distribución del fluido de bloqueo requerida según la invención. Es ventajoso y económico que este secado se efectúe al menos parcialmente bajo depresión, con lo que el paso de secado puede realizarse de manera económica y rápida.

Como sustancia catalíticamente relevante entra en consideración cualquier sustancia transportable con el fluido de transporte. Sin embargo, es especialmente ventajoso que el fluido de transporte contenga como sustancia catalíticamente relevante al menos un compuesto metálico. Entran en consideración todas las sustancias con las que puedan formarse sustancias catalíticamente activas, especialmente, por ejemplo, óxido de wolframio, pentóxido de vanadio u óxidos de molibdeno, cobre y hierro. Estas sustancias se presentan principalmente como iones en el fluido.

Cuando el fluido de transporte y el fluido de bloqueo son líquidos miscibles, es especialmente ventajoso en el procedimiento anteriormente expuesto que el fluido de bloqueo contenga iones catalíticamente neutros. Los iones catalíticamente neutros presentes en el fluido de bloqueo deceleran la difusión de la sustancia catalíticamente relevante que se introduce con el fluido de transporte y que se infunde parcialmente en las zonas del fluido de bloqueo junto a los límites de fases entre el fluido de bloqueo y el fluido de transporte. Es especialmente ventajoso que se empleen en el fluido de bloqueo aquellos iones catalíticamente neutros que puedan reaccionar de forma neutralizante con la sustancia catalíticamente relevante. Los iones reaccionan uno con otro en las superficies límite de los fluidos, de modo que se impide una penetración más profunda de la sustancia catalíticamente relevante o activa en las zonas de poros con el fluido de bloqueo. Al menos, la sustancia ya no se presenta allí en una forma catalíticamente activa. Otra posibilidad de aminorar el entremezclado del fluido de transporte con el fluido de bloqueo consiste en disminuir la temperatura.

Como fluidos de bloqueo y de transporte entran en consideración tanto gases como líquidos, empleándose principalmente en la práctica sustancias que se presentan como líquidos en las condiciones en las que se realiza el procedimiento según la invención.

Preferiblemente, se eligen como fluido de bloqueo y como fluido de transporte unos respectivos fluidos no miscibles o poco miscibles. En este caso, se reduce fuertemente un entremezclado de los dos fluidos y se aminora considerablemente la difusión de la sustancia catalíticamente relevante del fluido de transporte en las zonas del fluido de bloqueo.

Se explica ahora la invención con más detalle ayudándose de los dibujos adjuntos, en los que se muestran pasos de una forma de realización preferida del procedimiento.

Los dibujos muestran en:

La figura 1, una vista esquemática de la disposición de varios elementos de soporte de catalizador con canales en un marco.

La figura 2, una vista en perspectiva esquemática de la disposición de los elementos de soporte de catalizador con canales según la figura 1.

La figura 3, una representación esquemática de una zona límite de un soporte de catalizador con respecto a un flujo de gas de humo.

La figura 4, la zona límite de la figura 3 durante la realización de un primer paso de llenado según una forma de realización de la invención.

La figura 5, la zona límite de la figura 4 después de la realización de un primer paso de retirada según una forma de realización de la invención.

La figura 6, la zona límite de la figura 5 durante la realización de un segundo paso de llenado según una forma de realización de la invención.

La figura 7, la zona límite de la figura 6 después de la realización de un segundo paso de retirada según una forma de realización de la invención.

Según el ejemplo de realización representado, se emplean soportes de catalizador que presentan una estructura de forma de nido de abeja con alvéolos rectangulares. Este elemento de soporte de catalizador se ha designado en la figura 1 con el número de referencia 1. El soporte de catalizador 1 presenta una pared periférica 2 que forma una limitación cuadrada. Entre tramos de pared paralelos opuestos discurren unos tabiques 3 en dirección vertical y unos tabiques 4 en dirección horizontal, los cuales dividen el espacio de dentro de la pared periférica 2 en nidos de abeja uniformes. Los nidos de abeja formados por la pluralidad de paredes 3 y 4 pueden ser atravesados por gases de humo (perpendicularmente al plano de la hoja). Por ejemplo, la pared 3 y la pared 4 limitan un canal de gas de humo

6 de forma de nido de abeja. El material de soporte de catalizador con el que están formadas las paredes 3 y 4 y la pared periférica más gruesa 2 consiste en una cerámica porosa, de modo que las paredes 3 y 4 presentan superficies fuertemente agrandadas.

- 5 Varios de tales soportes de catalizador 1 se disponen yuxtapuestos y superpuestos en un marco metálico 5 para formar una sección transversal mayor de circulación del gas de humo.

10 En la figura 2 se representa en perspectiva la disposición de los soportes de catalizador de la figura 1. En el marco 5 están yuxtapuestos horizontal y verticalmente los elementos de soporte 1. El material poroso de los soportes de catalizador presenta centros activos que aceleran reacciones de materias que arrastra consigo el flujo de gas de humo. Debido a la estructura de nido de abeja y a la conexión en serie de una pluralidad de elementos de soporte se garantiza un intenso contacto de los centros activos con el gas de humo.

15 En las figuras siguientes se considera un fragmento de una zona de pared del soporte de catalizador.

La figura 3 muestra una sección transversal esquemática y ampliada a través de una zona - próxima a la superficie - de una pared 3 del soporte de catalizador 1. La superficie de contacto 11 forma una superficie límite entre el material del soporte de catalizador o la pared 3 y el canal de gas de humo 6. En el canal de gas de humo 6 circula el gas de humo 12 por la zona de circulación del espacio de nido de abeja abierto.

20 En el material de la pared 3 están formados varios poros 15, 16, 17, 18 y 19. Los poros 15, 16, 17 y 19 están unidos con el canal de flujo 6 por medio de aberturas de la superficie de contacto 11. El poro 18 está configurado como una burbuja y no posee ninguna unión con el canal de gas de humo 6.

25 El gas de humo sale del canal de gas de humo 6 por las aberturas de los poros de la superficie de contacto 11 y entra en los poros accesibles 15, 16, 17 y 19, mientras que sale nuevamente el gas de humo que se encuentra en ellos. Cuanto más se aleje de la abertura de la superficie de contacto el gas de humo contenido dentro de un poro y más se mueva hacia dentro del sistema de poros colocado a mayor profundidad en el interior del material, tanto mayor será el tiempo de permanencia de este gas de humo en el sistema de poros. Las reacciones secundarias no deseadas tienen lugar predominantemente en estas zonas con mayor distancia a la superficie de contacto 11.

30 Las superficies límite entre los espacios de poros y el material del soporte de catalizador forman las superficies de pared de poro 15a, 16a, 17a, 18a y 19a. Las superficies de pared de poros deben ocuparse con centros activos en los que los contaminantes arrastrados con el flujo de gas de humo, especialmente óxidos de nitrógeno, sean reducidos con amoníaco añadido al flujo de gas de humo. En los poros 15 y 17, cuyos espacios de poro no se extienden desde la superficie de contacto hasta bastante dentro del interior del material de soporte de catalizador, se favorece esta reacción. Sin embargo, los poros 16 y 19 presentan una mayor superficie de pared de poro, se extienden bastante más dentro del material del soporte de catalizador al aumentar la profundidad de poro y están configurados en forma ramificada. El gas de humo tiene que recorrer de manera correspondiente un camino de difusión más largo desde las aberturas de la superficie de contacto hasta los espacios colocados a mayor profundidad en el material.

Las figuras 4, 5, 6 y 7 muestran esquemáticamente el estado del sistema de poros mostrado en la figura 3 durante o después de la realización del procedimiento según la invención para tratar un soporte de catalizador.

45 En la figura 4 se representa la pared 3 del soporte de catalizador sumergido en un primer fluido 20. La superficie de contacto 11 es humectada por el fluido 20 y los poros accesibles 15, 16, 17 y 19 están completamente llenos del fluido. Se puede conseguir un llenado de los poros por el fluido asistiendo el proceso de impregnación o de inmersión con ultrasonidos y rotación o sacudidas del cuerpo de catalizador. El poro 18 a manera de burbuja no está lleno del fluido 20, ya que no presenta ninguna unión con el canal de circulación 6.

50 Como fluido 20 se emplea agua en el caso más sencillo, la cual no contiene sustancias catalíticamente relevantes. Después de la impregnación del soporte de catalizador se retira del agua el soporte de catalizador y se le escurre, y en un paso de secado se retira parcialmente el fluido 20 del sistema de poros. El paso de secado puede efectuarse a temperatura elevada o bajo depresión para acelerar el proceso.

55 En la figura 5 se muestra el estado del tramo de superficie de la figura 4 después del paso de secado.

60 Los poros 16, 17 y 19 siguen estando parcialmente llenos de restos de fluido 21, 22 y 23, ya que, según la invención, se interrumpe el paso de secado antes de que el fluido haya sido completamente retirado de los poros. Por motivos termodinámicos, el fluido 20 permanece especialmente en las zonas de poro que están más alejadas de las aberturas exteriores de la superficie de contacto 11, es decir que están situadas a mayor profundidad de poro. En estas zonas son más pequeñas las influencias del proceso de secado. Además, los restos de fluido pueden ser retirados de estas zonas únicamente cuando el fluido antepuesto haya sido retirado a través de la abertura de poro de la superficie de contacto 11.

65 En otro paso de llenado se impregna seguidamente el soporte de catalizador con un segundo fluido 30 (por ejemplo,

por inmersión). En la figura 6 se muestra el estado del tramo de superficie de la figura 5 después de este paso de llenado.

En el segundo fluido 30 está disuelta la sustancia catalíticamente relevante. El fluido 30, al igual que antes el fluido 20, penetra también en el sistema de poros, pero solamente en las zonas accesibles que no están bloqueadas por el primer fluido 20. Por consiguiente, especialmente las zonas con buen acceso para el gas de humo durante el funcionamiento contienen el segundo fluido 30 (con sustancia catalíticamente relevante), mientras que las ramificaciones y espacios de poro profundamente dispuestos contienen el fluido 20 (sin sustancia catalítica relevante). Las paredes de poro que están en contacto con el fluido 30 se ponen también de manera correspondiente en contacto con la sustancia catalíticamente relevante. Por el contrario, las paredes de poro que están en contacto con el fluido 20 no entran en contacto con la sustancia catalíticamente relevante.

En un paso de secado final se retiran del sistema de poros tanto el fluido 20 como el fluido 30, por ejemplo mediante un calentamiento del soporte de catalizador bajo depresión. En la figura 7 se muestra el estado del tramo de superficie de la figura 6 después de este paso.

La sustancia catalíticamente relevante permanece en parte sobre las superficies de pared de poro con las que ha entrado en contacto. Tanto la superficie de contacto 16 como algunas partes de las superficies de pared de poro 15a, 16a, 17a y 19a están ocupadas con centros catalíticamente activos 40. Las zonas de los poros 16, 17 y 19 que presentan una mayor distancia a la superficie de contacto 11 y a las que, por tanto, sólo difícilmente llega el gas de humo durante el funcionamiento de catálisis del soporte de catalizador, no presentan (o apenas presentan) centros catalíticamente activos. Por el contrario, las zonas de poro con pequeña distancia a la superficie de contacto están densamente ocupadas con los centros activos. Por consiguiente, la distribución de los centros activos después de la realización del procedimiento según la invención no está indiferenciada como en el caso de una impregnación del material en un fluido con una sustancia catalíticamente relevante según el estado de la técnica. Por el contrario, el tratamiento o dopado está tan diferenciado que zonas diferentes de las superficies de pared de poro presentan, según profundidad de poro o según accesibilidad para el gas de humo, números diferentes de centros activos.

Cuando se emplea agua o una solución acuosa en calidad de fluido de transporte, se puede emplear como sustancia catalíticamente relevante un compuesto metálico soluble en agua con el que se forme una sustancia catalíticamente activa después del secado y un paso de atemperado. Por ejemplo, para la formación de pentóxido de vanadio se puede emplear metavanadato de amonio u oxalato de vanadilo (o la sal de otro ácido orgánico). Preferiblemente, se emplean aquellas materias solubles en las que, bajo un tratamiento con temperatura, se forman compuestos volátiles (amoníaco, agua, CO₂) y los óxidos metálicos deseados (por ejemplo, V₂O₅).

En el marco de la invención son posibles numerosas variantes. Se han descrito algunas posibilidades para la realización del procedimiento según la invención, pero se pueden materializar otros modos de realización del procedimiento dentro del ámbito de la invención.

Referencias citadas en la descripción

La lista de referencias citada por el solicitante lo es solamente para utilidad del lector, no formando parte de los documentos de patente europeos. Aun cuando las referencias han sido cuidadosamente recopiladas, no pueden excluirse errores u omisiones y la OEP rechaza toda responsabilidad a este respecto.

Documentos de patente citados en la descripción

X EP 0974397 A2 [0010]

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para reactivar un soporte de catalizador, en el que el soporte de catalizador está concebido para utilizarlo como soporte de catalizador de nido de abeja SCR o soporte de catalizador de placas SCR y presenta al menos una superficie de contacto de un material poroso por delante de la cual puede conducirse un fluido, comprendiendo los pasos siguientes:
- 5 depuración del soporte de catalizador SCR y retirada de productos de reacción de dicho soporte de catalizador SCR,
- 10 introducción en poros del soporte de catalizador, con ayuda de un fluido de transporte, de al menos una sustancia con la que se puede formar una sustancia catalíticamente relevante del grupo de óxido de wolframio, pentóxido de vanadio y óxido de molibdeno, presentándose la sustancia en forma de iones en el fluido de transporte y permaneciendo la sustancia catalíticamente relevante sobre superficies de pared de poro después de la retirada del fluido de transporte, efectuándose la introducción de modo que se introduzca primeramente un fluido de bloqueo en los poros
- 15 de tal manera que se llenen los poros con el fluido de bloqueo en zonas alejadas de la superficie de contacto situadas más allá de una profundidad de poro determinada,
- introducción subsiguiente del fluido de transporte en los poros por inmersión del soporte de catalizador en el fluido de transporte, y
- 20 retirada del fluido de bloqueo y del fluido de transporte de los poros, permaneciendo al menos parcialmente la sustancia catalíticamente relevante sobre las superficies de pared de poro, de modo que en al menos una pluralidad de poros una cantidad - remanente sobre las superficies de pared de poro y referida a la superficie - de la sustancia catalíticamente relevante dependa del lugar dentro del poro de tal manera que
- 25 la cantidad referida a superficie de la sustancia catalíticamente relevante dentro del poro disminuya al sobrepasarse la profundidad de poro determinada.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la introducción del fluido de bloqueo comprende:
- 30 un paso de llenado en el que se introduce el fluido de bloqueo en una pluralidad de poros de tal manera que los poros se llenen al menos parcialmente con el fluido de bloqueo,
- un paso de retirada en el que se retira parcialmente el fluido de bloqueo introducido de tal manera que únicamente sigan llenas las zonas alejadas de la superficie de contacto situadas más allá de la profundidad de poro determinada.
- 35 un paso de retirada en el que se retira parcialmente el fluido de bloqueo introducido de tal manera que únicamente sigan llenas las zonas alejadas de la superficie de contacto situadas más allá de la profundidad de poro determinada.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado** porque el soporte de catalizador se impregna en el fluido de bloqueo durante el paso de llenado.
- 40 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque el constituyente principal del fluido de bloqueo y/o del fluido de transporte es agua.
5. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque en el fluido de bloqueo se emplean aquellos iones catalíticamente neutros que pueden reaccionar con la sustancia catalíticamente relevante.
- 45 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque se eligen como fluido de bloqueo y como fluido de transporte unos respectivos fluidos inmiscibles entre ellos.

Fig. 1

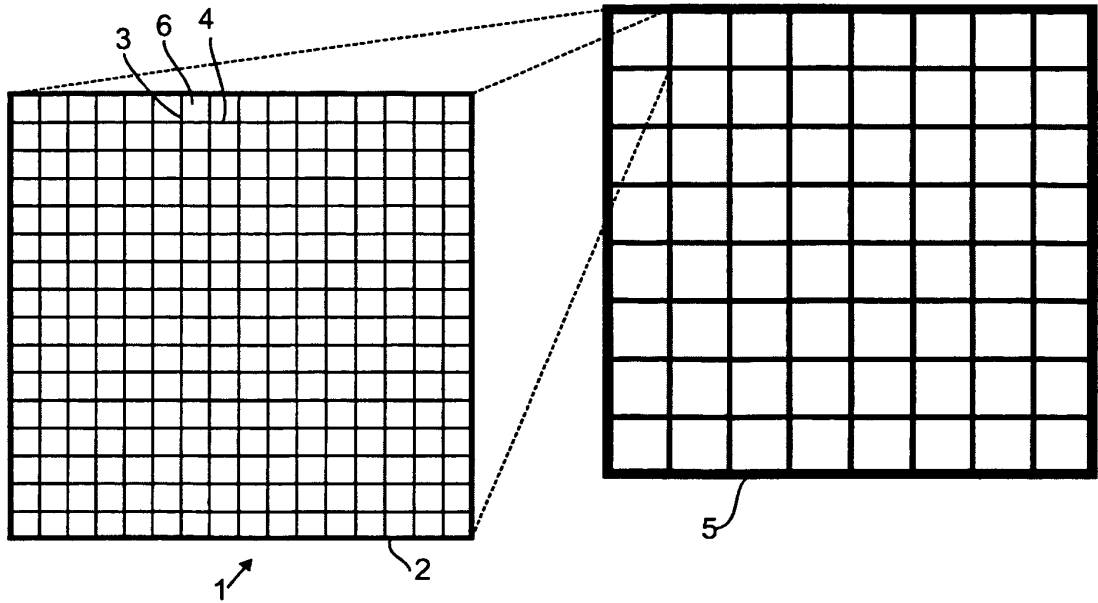
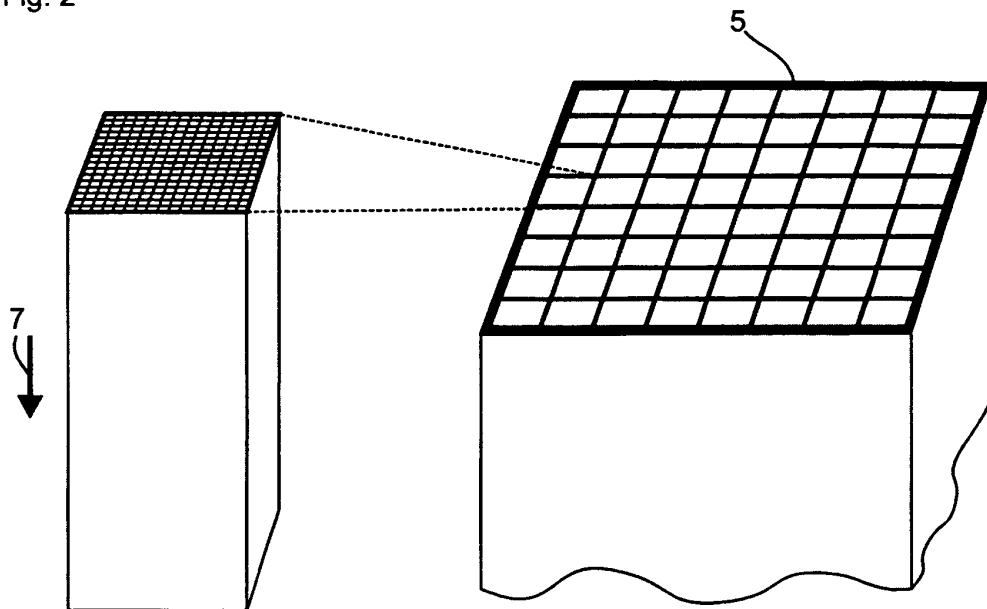
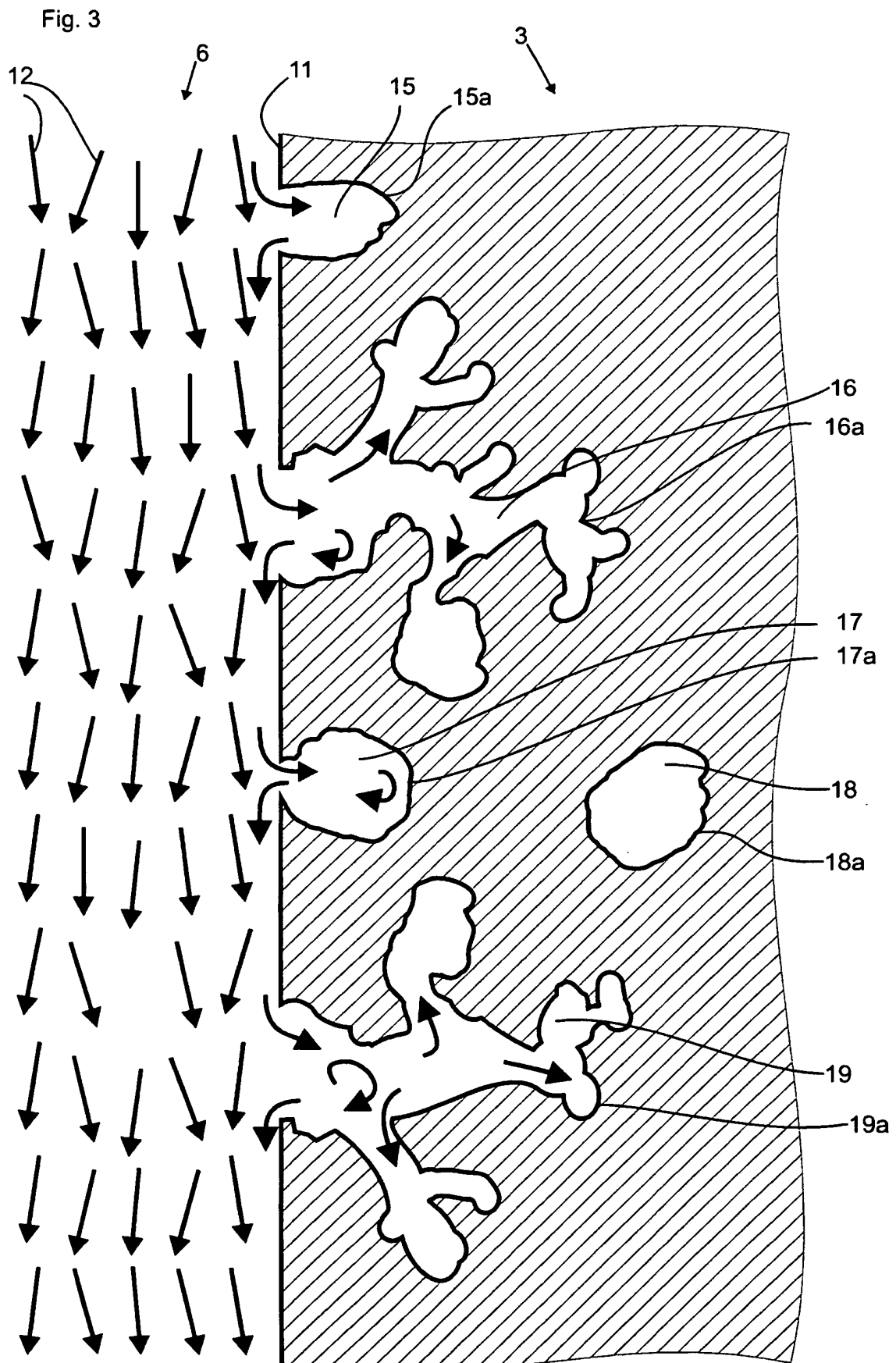


Fig. 2





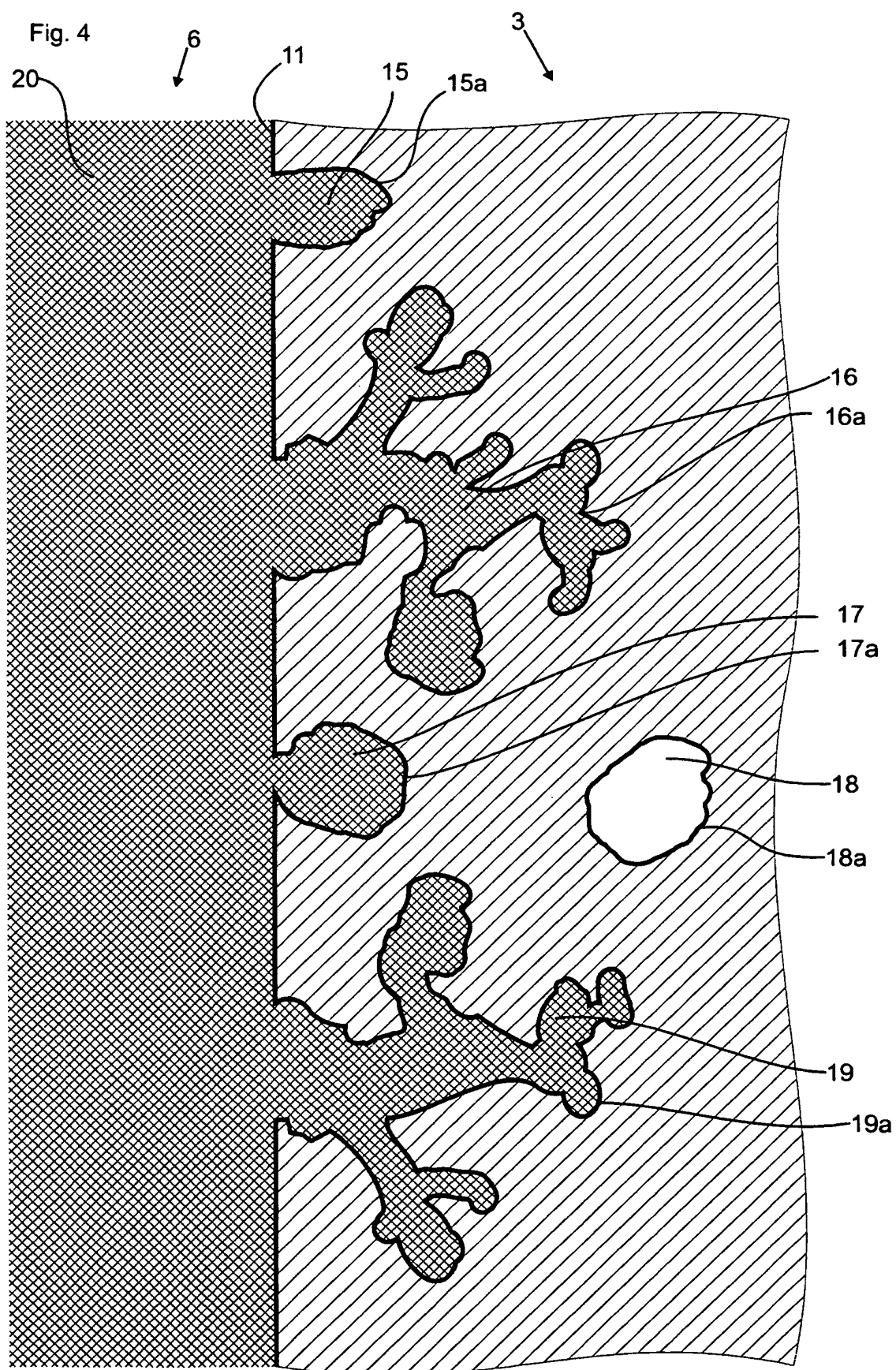
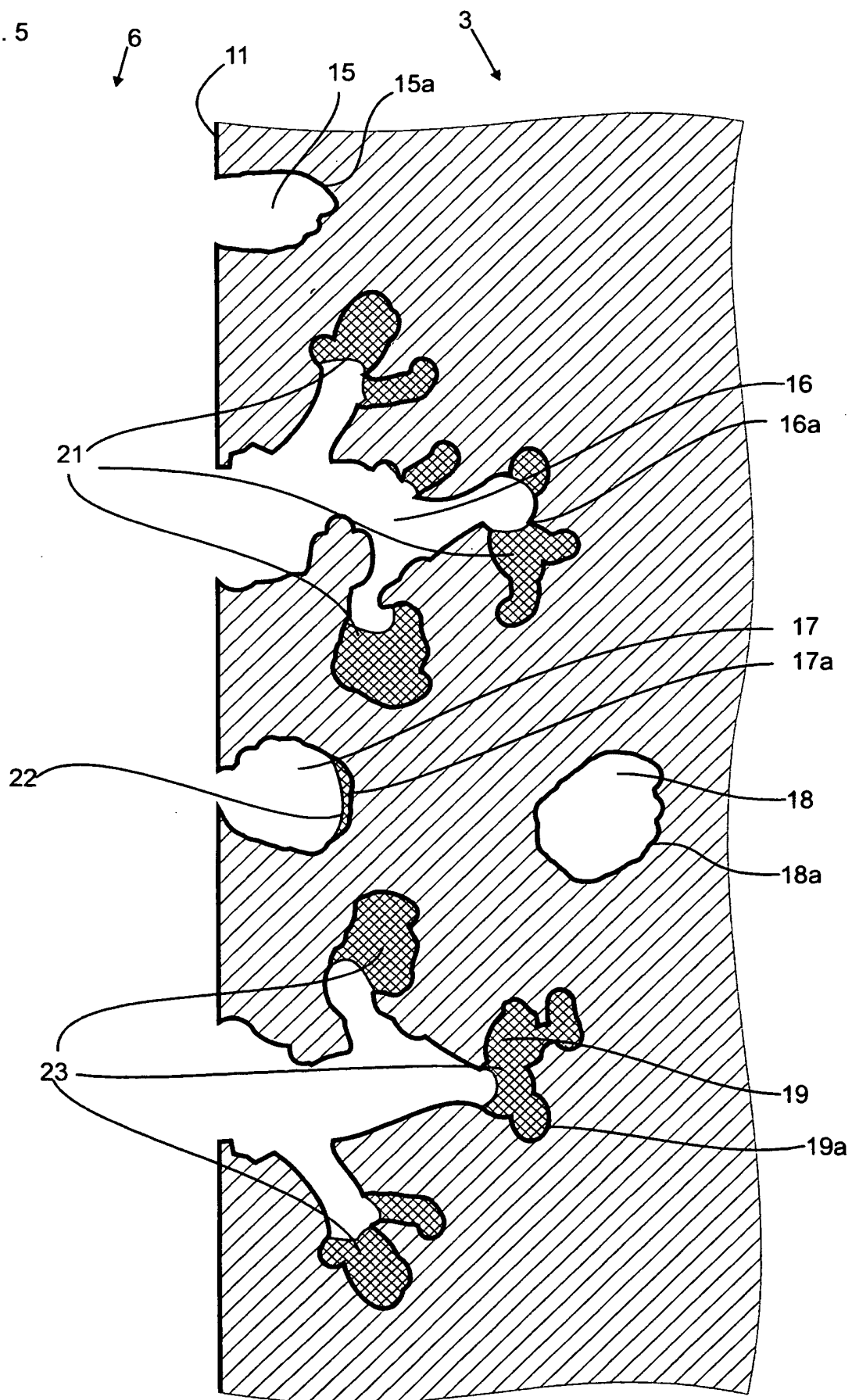


Fig. 5



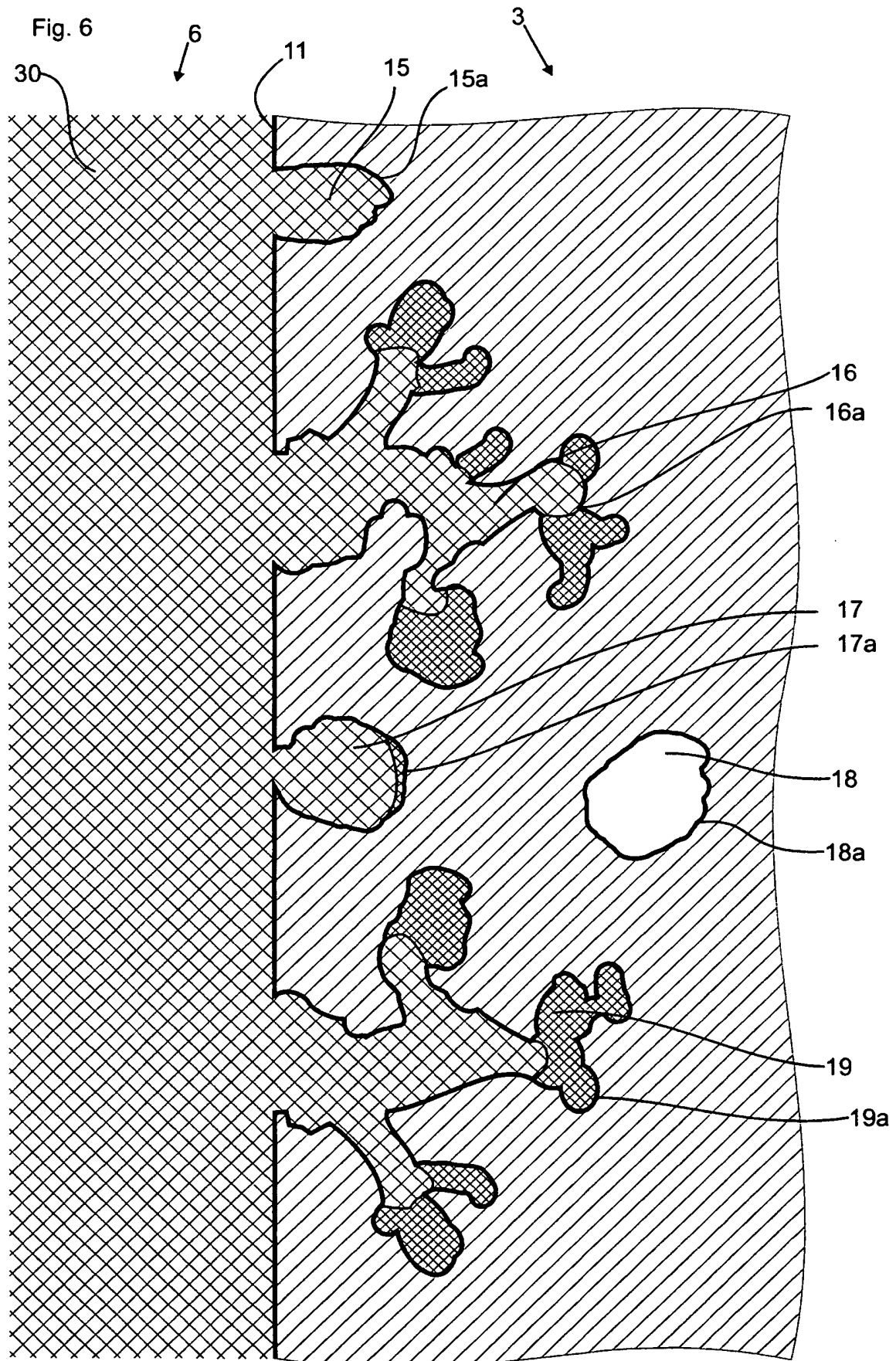


Fig. 7

