

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 369 078**

51 Int. Cl.:

**B01D 53/86** (2006.01)

**B01J 8/04** (2006.01)

**B01J 8/02** (2006.01)

**B01J 19/30** (2006.01)

**B01J 29/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03735591 .4**

96 Fecha de presentación: **10.06.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1515791**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.03.2005**

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA DISMINUCIÓN DEL CONTENIDO DE NO<sub>x</sub> Y N<sub>2</sub>O EN GASES.**

30 Prioridad:  
**13.06.2002 DE 10226461**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**25.11.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**25.11.2011**

73 Titular/es:  
**UHDE GMBH  
FRIEDRICH-UHDE-STRASSE 15  
44141 DORTMUND, DE**

72 Inventor/es:  
**SCHWEFER, Meinhard;  
GROVES, Michael;  
SIEFERT, Rolf y  
MAURER, Rainer**

74 Agente: **Lehmann Novo, 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).

ES 2 369 078 T3

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la disminución del contenido de NO<sub>x</sub> y N<sub>2</sub>O en gases

El invento se refiere a un procedimiento para la disminución del contenido de óxidos de nitrógeno en gases, en particular en gases de procesos y de escape.

- 5 En los casos de muchos procesos, tales como p.ej. procesos de combustión, o en el caso de la producción a escala industrial de ácido nítrico, resulta un gas de escape cargado con monóxido de nitrógeno NO, dióxido de nitrógeno NO<sub>2</sub> (en común designados como NO<sub>x</sub>), así como con gas hilarante N<sub>2</sub>O (óxido nitroso). Mientras que los NO y NO<sub>2</sub> son conocidos desde hace mucho tiempo como compuestos con relevancia ecotoxicológica (lluvia ácida, formación de niebla conocida como puré de guisantes (en inglés smog)) y se han establecido mundialmente unos valores
- 10 límites para sus emisiones máximamente admisibles, en los últimos años también el gas hilarante pasa a situarse en grado creciente en el foco de la protección del medio ambiente, puesto que éste contribuye en una medida no insignificante a la descomposición del ozono estratosférico y al efecto de invernadero. Por lo tanto, por razones de la protección del medio ambiente, existe una necesidad imperativa de disponer de soluciones técnicas, que eliminen las emisiones de gas hilarante conjuntamente con las emisiones de NO<sub>x</sub>.

- 15 Para la eliminación por separado de N<sub>2</sub>O por una parte y de NO<sub>x</sub> por otra parte ya se conocen numerosas posibilidades.

- En el caso de la reducción de NO<sub>x</sub> ha de resaltarse la reducción catalítica selectiva (SCR, acrónimo de Selective Catalytic Reduction) de NO<sub>x</sub> mediante amoníaco en presencia de catalizadores de TiO<sub>2</sub> que contienen vanadio (compárese, por ejemplo, la cita de G. Ertl, H. Knözinger J. Weitkamp: Handbook of Heterogeneous Catalysis [manual de catálisis heterogénea], volumen 4, páginas 1633-1668, VCH Weinheim (1997)). Ésta, dependiendo de
- 20 cual sea el catalizador, puede transcurrir a unas temperaturas de desde aproximadamente 150°C hasta aproximadamente 450°C y hace posible una disminución del contenido de NO<sub>x</sub> de más que un 90 %. Ella es la variante, utilizada en la mayor parte de los casos, para la disminución del contenido de NO<sub>x</sub> a partir de los gases de escape de procesos industriales.

- 25 También sobre la base de catalizadores de zeolitas se encuentran procedimientos para la reducción de NO<sub>x</sub>, que transcurren mediante utilización de los más diferentes agentes de reducción. Junto a unas zeolitas intercambiadas con Cu (compárese p.ej. el documento de solicitud de patente europea EP-A-0914866) parecen tener interés para el uso práctico sobre todo unas zeolitas que contienen hierro.

- Así, el documento de patente de los EE.UU. US-A-4.571.329 reivindica un procedimiento para la reducción de NO<sub>x</sub> en un gas, que se compone de NO<sub>2</sub> en por lo menos un 50 %, mediante amoníaco en presencia de una zeolita de Fe. La relación de NH<sub>3</sub> a NO<sub>2</sub> es por lo menos de 1,3. De acuerdo con el procedimiento que aquí se describe, los gases que contienen NO<sub>x</sub> deben de ser reducidos con amoníaco, sin que se llegue a la formación de N<sub>2</sub>O como
- 30 producto secundario.

- El documento US 5.451.387 describe un procedimiento para la reducción catalítica selectiva de NO<sub>x</sub> con NH<sub>3</sub> a través de zeolitas intercambiadas con hierro, el cual trabaja a unas temperaturas situadas en torno a 400°C.
- 35

- A diferencia de la disminución del contenido de NO<sub>x</sub> en gases de escape, que se ha consagrado en la técnica desde hace muchos años, para la eliminación de N<sub>2</sub>O existen solamente unos pocos procesos técnicos, los cuales en la mayor parte de los casos tienen como meta una descomposición térmica o catalítica del N<sub>2</sub>O. Una recopilación acerca de los catalizadores, cuya idoneidad en principio para la disminución del contenido y para la reducción del gas hilarante se había comprobado, la proporcionan Kapteijn y colaboradores (Kapteijn F. y colaboradores, Appl. Cat. B: Environmental 9 (1996) 25-64).
- 40

Aparecen como especialmente apropiados de nuevo unos catalizadores de zeolitas de Fe y Cu, los cuales o bien dan lugar a una pura descomposición del N<sub>2</sub>O en N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> (documento US-A-5.171.553), o también sirven para la reducción catalítica del N<sub>2</sub>O con ayuda de NH<sub>3</sub> o de hidrocarburos para formar N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O o respectivamente CO<sub>2</sub>.

- 45 Así, en el documento de solicitud de patente japonesa JP-A-07 060 126 se describe un procedimiento para la reducción del N<sub>2</sub>O con NH<sub>3</sub> en presencia de zeolitas que contienen hierro del tipo Pentasil a unas temperaturas de 450°C. La disminución del contenido del N<sub>2</sub>O que se puede conseguir con este procedimiento está situada en un 71 %.

- Mauvezin y colaboradores indican en Catal. Lett. 62 (1999) 41-44 una recopilación correspondiente acerca de la idoneidad de diferentes zeolitas intercambiadas con hierro, de los tipos MOR, MFI, BEA, FER, FAU, MAZ y OFF. Según esto, una reducción del N<sub>2</sub>O en más que un 90 % mediante la adición de NH<sub>3</sub> a unas temperaturas por debajo de 500°C se puede conseguir solamente en el caso de la Fe-BEA.
- 50

Junto a los procedimientos antes mencionados para la eliminación por separado de  $N_2O$  y  $NO_x$  existen sin embargo también procedimientos para la eliminación combinada, los cuales pueden transcurrir mediando utilización de un único catalizador.

A partir del documento de solicitud de patente internacional WO-A-00/48715 se conoce un procedimiento, en el que un gas de escape que contiene  $NO_x$  y  $N_2O$  es conducido a unas temperaturas entre 200 y 600°C sobre un catalizador de zeolita del tipo Beta (= tipo BEA), conteniendo el gas de escape además  $NH_3$  en una relación cuantitativa comprendida entre 0,7 y 1,4 referida a la cantidad total de  $NO_x$  y  $N_2O$ . El  $NH_3$  sirve aquí como agente de reducción tanto para el  $NO_x$  como también para el  $N_2O$ . El procedimiento trabaja ciertamente a unas temperaturas menores que 500°C, pero posee, igual que el procedimiento antes mencionado, la desventaja de principio de que para la eliminación del contenido de  $N_2O$  se necesita una cantidad aproximadamente equimolar del agente de reducción (aquí  $NH_3$ ).

A partir del documento WO-A-01/51.181 se conoce un procedimiento para la eliminación de  $NO_x$  y  $N_2O$ , en el que un gas de proceso o de escape se conduce a través de dos zonas de reacción, que contienen zeolitas cargadas con hierro como catalizadores. En la primera zona de reacción se disminuye en tal caso el contenido de  $N_2O$ , entre las zonas de reacción primera y segunda se añade amoníaco a la mezcla gaseosa y en la segunda zona de reacción (reducción) se reduce el  $NO_x$ .

Se encontró ahora de un modo sorprendente que la efectividad del procedimiento más arriba mencionado se puede aumentar manifiestamente cuando la disminución del contenido de  $N_2O$  hasta llegar al deseado grado de descomposición se efectúa no solamente en la primera zona de reacción, sino también se puede usar la zona de reacción de la reducción de  $NO_x$  para la disminución del contenido de  $N_2O$ . Esto se hizo posible desde que se comprobó de un modo sorprendente que, en el caso de la utilización de catalizadores de zeolitas cargadas con hierro son posibles una reducción simultánea de  $NO_x$  (p.ej. mediante  $NH_3$ ) y una descomposición de  $N_2O$ . La contribución a la descomposición de  $N_2O$  en la segunda etapa de reacción es especialmente grande cuando el procedimiento se realiza a unas presiones elevadas, es decir a unas presiones situadas por encima de 2 bares, de manera preferida por encima de 4 bares.

Es una misión del presente invento poner a disposición un procedimiento sencillo pero rentable, que proporcione unos buenos grados de conversión para la disminución de los contenidos tanto de  $NO_x$  como también de  $N_2O$ , que se distinga por unos costos mínimos de servicio y de inversión. Entre los primeros se cuentan, junto a la energía para el ajuste de la necesaria temperatura de servicio, el consumo de un agente de reducción así como las pérdidas de energía mediante resistencias a la circulación en el lecho de catalizador (pérdidas de presión). Los costos de inversión son determinados esencialmente por las cantidades necesarias de catalizador y por los volúmenes de los aparatos vinculados con éstas.

Adicionalmente, existe el problema de la incorporación del agente de reducción, que se debe mezclar íntimamente con la corriente gaseosa que se ha de tratar, con el fin de garantizar un grado de rendimiento lo más alto que sea posible del agente de reducción (evitación del resbalamiento y de las reacciones secundarias). El mezclador necesario para esto debería estar dispuesto ahorrando el mayor sitio que sea posible por consideraciones técnicas de establecimiento y económicas.

Los problemas planteados por estas misiones se resuelven por medio del procedimiento conforme al invento.

Es objeto del invento un procedimiento para la disminución del contenido de  $NO_x$  y  $N_2O$  en gases, en particular en gases de proceso y gases de escape, que comprende las medidas técnicas de:

- a) conducción del gas que contiene  $N_2O$  y  $NO_x$  a través de una sucesión de dos lechos de catalizadores que contienen una o varias zeolitas cargadas con hierro,
- b) adición de un agente de reducción para  $NO_x$  entre los lechos de catalizadores,
- c) ajuste de una temperatura de menos que 500°C en el primer lecho de catalizador y en el segundo lecho de catalizador,
- d) ajuste de una presión de gas de por lo menos 2 bares en los dos lechos de catalizadores,
- e) elección de una velocidad espacial en los lechos de catalizadores primero y segundo, de manera tal que en el primer lecho de catalizador se efectúe una disminución del contenido de  $N_2O$  del gas de a lo sumo hasta un 90%, referida al contenido de  $N_2O$  junto a la entrada en el primer lecho de catalizador, y se ajuste un contenido de  $N_2O$  mayor que 200 ppm, y de que en el segundo lecho de catalizador se efectúe una disminución adicional del contenido de  $N_2O$  del gas en por lo menos un 30 %, referida al contenido de  $N_2O$  junto a la entrada en el segundo lecho de catalizador.

En el primer lecho de catalizador, destinado a la pura descomposición de  $N_2O$ , el  $NO_x$  todavía presente en el gas acelera de acuerdo con lo esperado la deseada descomposición de  $N_2O$  mediante un efecto activador, como el que se describió para diferentes relaciones de  $N_2O/NO_x$  por Kögel y colaboradores en Catal. Comm. 2 (2001) 273-6.

Sin embargo, también en el segundo lecho de catalizador se puede conseguir una apreciable disminución del contenido de  $N_2O$  por descomposición en nitrógeno y oxígeno. Esto resultaba sorprendente puesto que, por una parte, el contenido de  $NO_x$ , que activa la descomposición de  $N_2O$ , es reducido por adición del agente de reducción y, por otra parte, se esperaba que el agente de reducción añadido se adsorba de modo intermedio sobre la superficie del catalizador y por consiguiente bloquee a los centros activos destinados a la descomposición de  $N_2O$ .

En las condiciones escogidas del procedimiento, es decir a las presiones elevadas y en particular con una relación reducida de  $NH_3/NO_x$  estas influencias no tienen evidentemente ninguna importancia.

El procedimiento conforme al invento hace posible por consiguiente conseguir tanto la descomposición de  $N_2O$  como también la reducción de  $NO_x$  a una baja temperatura de servicio y llevar a cabo unas velocidades espaciales rentables y al mismo conseguir unas altas tasas de disminución de los contenidos de  $N_2O$  y  $NO_x$ .

Por el concepto de velocidad espacial se ha de entender en este caso el cociente de las partes en volumen de la mezcla gaseosa (medidas a  $0^\circ C$  y 1,014 bares absolutos) por hora referido a una parte en volumen de catalizador. Por consiguiente, la velocidad espacial se puede ajustar a través del caudal volumétrico del gas y/o a través de la cantidad del catalizador.

El gas cargado con óxidos de nitrógeno es conducido sobre el catalizador usualmente con una velocidad espacial de 200 a  $200.000\ h^{-1}$ , de manera preferida de 5.000 a  $100.000\ h^{-1}$ , en particular de 5.000 a  $50.000\ h^{-1}$ , referida al volumen añadido de catalizador a los dos lechos de catalizadores.

Después de haber abandonado el primer lecho de catalizador, el contenido de  $N_2O$  de acuerdo con el procedimiento conforme al invento está situado por encima de 200 ppm, en particular por encima de 300 ppm. En el primer lecho de catalizador se efectúa una disminución de a lo sumo un 90 %, preferiblemente de a lo sumo un 80 % del contenido de  $N_2O$  presente al comienzo del primer lecho de catalizador.

Después de haber abandonado el primer lecho de catalizador, el gas que contiene  $N_2O$  y  $NO_x$  se mezcla primeramente con un agente de reducción gaseoso, preferiblemente con  $NH_3$ , y a continuación, para la disminución simultánea de los contenidos de  $N_2O$  (por descomposición) y de  $NO_x$  (por reducción), se conduce sobre el catalizador a una temperatura preferiblemente menor que  $450^\circ C$  con la velocidad espacial escogida.

En el segundo lecho de catalizador se efectúa una disminución adicional de por lo menos un 30 %, de manera preferida de por lo menos un 40 % del contenido de  $N_2O$  presente al comienzo del segundo lecho de catalizador.

En el caso del procedimiento conforme al invento pasan a emplearse en los lechos de catalizadores primero y segundo unas zeolitas que contienen hierro. En este caso se puede tratar de diferentes catalizadores en los respectivos lechos de catalizadores o de manera preferida se puede tratar del mismo catalizador.

En el caso de una separación en el espacio de los lechos de catalizadores es posible ajustar la temperatura del segundo lecho de catalizador o respectivamente de la corriente gaseosa que entra en éste, por evacuación o aportación de calor, de manera tal que ésta sea más baja o más alta que la del primer lecho de catalizador.

La temperatura de la corriente gaseosa en el primer lecho de catalizador, en el que se disminuye solamente el contenido de  $N_2O$ , así como en el segundo lecho de catalizador en el que se disminuyen los contenidos de  $N_2O$  y  $NO_x$ , está situada de acuerdo con el invento por debajo de  $500^\circ C$ , de manera preferida en el intervalo de 250 a  $500^\circ C$ , en particular en 300 hasta  $450^\circ C$ , y de manera muy especialmente preferida en 350 hasta  $450^\circ C$ . La temperatura en el segundo lecho de catalizador corresponde de manera preferida a la temperatura en el primer lecho de catalizador. La temperatura en el lecho de catalizador se puede determinar convenientemente como un valor medio aritmético de la temperatura de la corriente gaseosa junto a la entrada y a la salida del lecho de catalizador.

La elección de la temperatura de servicio es determinada en este caso, al igual que las velocidades espaciales escogidas, mediante el deseado grado de disminución del contenido de  $N_2O$ .

De manera preferida, la elección de la temperatura, del caudal volumétrico y de la cantidad de catalizador en el primer lecho de catalizador se efectúa de tal manera que allí se descomponga a lo sumo un 90 %, de manera preferida a lo sumo un 80 % y de manera muy especialmente preferida a lo sumo un 70% del  $N_2O$  presente al comienzo del primer lecho de catalizador.

De manera preferida, la elección de la temperatura, del caudal volumétrico y de la cantidad de catalizador en el segundo lecho de catalizador se efectúa de tal manera que allí se efectúe una disminución adicional del contenido de  $N_2O$  del gas en por lo menos un 30 %, referida al contenido de  $N_2O$  junto a la entrada en el segundo lecho de catalizador.

- El procedimiento conforme al invento se lleva a cabo a una presión elevada de por lo menos 2 bares, de manera preferida de por lo menos 3 bares, de manera muy especialmente preferida de 4 a 25 bares. La alimentación del agente de reducción entre los lechos de catalizadores primero y segundo, es decir detrás del primer lecho de catalizador y delante del segundo lecho de catalizador, se efectúa mediante un dispositivo apropiado, tal como p.ej. una válvula de presión correspondiente o unas toberas correspondientemente estructuradas.
- En la primera zona de reacción se prefiere por lo general una concentración de agua relativamente baja, puesto que un contenido de agua muy alto haría necesarias unas altas temperaturas de servicio (p.ej.  $> 500^{\circ}\text{C}$ ). Ésta, dependiendo del tipo empleado de zeolita y de la duración del servicio, podría sobrepasar los límites de estabilidad hidrotérmica del catalizador. No obstante, aquí el contenido de  $\text{NO}_x$  desempeña un cometido decisivo, puesto que éste puede suprimir la desactivación mediante agua.
- Para la reducción de  $\text{NO}_x$  en la segunda zona de reacción, un alto contenido de agua desempeña un cometido secundario, puesto que en este caso ya a unas temperaturas relativamente bajas se consiguen unas altas tasas de disminución del contenido de  $\text{NO}_x$ .
- El agente de reducción es añadido en una cantidad tal como la que se necesita para la reducción de  $\text{NO}_x$ . Por este concepto se entiende en el marco de esta memoria descriptiva aquella cantidad de agente de reducción que es necesaria con el fin de reducir la proporción de  $\text{NO}_x$  en la mezcla gaseosa totalmente o hasta llegar a la concentración final deseada, sin que tenga lugar una reducción apreciable del  $\text{N}_2\text{O}$ .
- Como agente de reducción en el sentido del invento se pueden emplear aquellas sustancias que tienen una actividad y una selectividad altas para la reducción de  $\text{N}_2\text{O}$  y cuyas selectividad y actividad en las condiciones escogidas de reacción sean mayores que para la posible reducción de  $\text{N}_2\text{O}$ .
- Como agente de reducción en el sentido del invento se pueden emplear por ejemplo hidrocarburos, hidrógeno, monóxido de carbono, amoníaco o sus mezclas, tales como p.ej. un gas de síntesis. Se prefieren especialmente el amoníaco o las sustancias que ponen en libertad amoníaco al efectuar la incorporación, tales como urea o carbamato de amonio.
- La cantidad añadida de agente de reducción no debe ser en tal caso mayor de una manera digna de mención que la que se necesita en el caso de las condiciones escogidas de reacción para la reducción de  $\text{NO}_x$ .
- En el caso de amoníaco como agente de reducción, dependiendo del grado deseado de la disminución del contenido de  $\text{NO}_x$  se utilizan hasta como máximo 1,2, de manera preferida de 1,0 a 1,2 partes molares de amoníaco, referidas a una parte molar de  $\text{NO}_x$ . Si se desea un menor grado de disminución del contenido de  $\text{NO}_x$ , entonces la cantidad en partes molares de amoníaco es como máximo de  $1,2 \cdot y$ , referido a una parte molar de  $\text{NO}_x$ ; en este caso,  $y$  es la parte porcentual del  $\text{NO}_x$  que se debe de consumir en la reducción.
- En el caso de escogerse unos catalizadores y unas condiciones de procedimiento apropiados/as, el  $\text{NH}_3$  añadido no actúa como agente de reducción para el  $\text{N}_2\text{O}$ , sino que reduce selectivamente al  $\text{NO}_x$  contenido en el gas de escape.
- El procedimiento conforme al invento hace posible, por consiguiente, llevar a cabo la eliminación de  $\text{N}_2\text{O}$  y de  $\text{NO}_x$  a una baja temperatura de servicio con un pequeño consumo de agentes de reducción gaseosos, tales como  $\text{NH}_3$ , lo cual no era posible hasta ahora con los procedimientos que se han descrito en el estado de la técnica.
- Ésta es en particular una gran ventaja cuando se deben de eliminar grandes cantidades de  $\text{N}_2\text{O}$ .
- También el modo de efectuar la incorporación del agente de reducción gaseoso en la corriente gaseosa que se ha de tratar es realizable libremente en el sentido del invento, siempre y cuando que ésta se efectúe delante del segundo lecho de catalizador en la dirección de la corriente. Ella puede efectuarse por ejemplo en la conducción de entrada delante del recipiente para el segundo lecho de catalizador o directamente delante de este lecho de catalizador. El agente de reducción se puede incorporar en la forma de un gas o también en la de un líquido o respectivamente de una solución acuosa, que se evapora en la corriente gaseosa que se ha de tratar.
- Los catalizadores utilizados conforme al invento contienen en lo esencial de manera preferida  $> 50\%$  en peso, en particular  $> 70\%$  en peso de una o varias zeolitas cargadas con hierro. Así, por ejemplo, junto a una zeolita Fe-ZSM-5 puede estar contenida otra zeolita que contiene hierro, tal como p.ej. una zeolita que contiene hierro del tipo MFI o FER, en el catalizador utilizado conforme al invento.
- Además de esto, el catalizador utilizado conforme al invento puede contener otras sustancias aditivas conocidas para un experto en la especialidad, tales como p.ej. agentes aglutinantes.

Los catalizadores utilizados conforme al invento se basan de manera preferida en unas zeolitas, en las que se había incorporado hierro mediante un intercambio de iones de cuerpos sólidos. Usualmente, se parte para esto de las zeolitas con amonio obtenibles comercialmente (p.ej.  $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ ) y de las correspondientes sales de hierro (p.ej.  $\text{FeSO}_4 \times 7 \text{ H}_2\text{O}$ ) y se mezclan éstas por vía mecánica intensamente entre sí en un molino de bolas a la temperatura ambiente. (Turek y colaboradores, Appl. Catal. 184, (1999) 249-256; documento EP-A-0 955 080). A estas citas bibliográficas se hace referencia expresamente por la presente. Los polvos de catalizador obtenidos se calcinan a continuación en un horno de cámaras en presencia de aire a unas temperaturas situadas en el intervalo de 400 a 600°C. Después de la calcinación, las zeolitas que contienen hierro se lavan intensamente en agua destilada y después de haber separado la zeolita por filtración, se secan. Finalmente, las zeolitas que contienen hierro, así obtenidas, se reúnen y mezclan con los apropiados agentes aglutinantes, y por ejemplo se extruden para formar cuerpos cilíndricos de catalizador. Como agentes aglutinantes se adecuan todos los aglutinantes usualmente utilizados, los más habituales son en este caso unos silicatos de aluminio tales como p.ej. caolín.

De acuerdo con el presente invento, las zeolitas utilizables están cargadas con hierro. El contenido de hierro puede ser en este caso hasta de 25 %, pero preferiblemente de 0,1 a 10 %, referido a la masa de zeolita.

De manera preferida se trata de zeolitas cargadas con hierro de los tipos MFI, BEA, FER, MOR, FAU y/o MEL, en particular del tipo ZSM-5.

En una forma de realización preferida se utilizan, por lo menos en el segundo lecho de catalizador, unas zeolitas cargadas con hierro, cuya estructura cristalina no contiene ningún tipo de poros o respectivamente de canales con unos diámetros cristalográficos iguales o mayores que 7,0 Ångstrom

Entre ellas se cuentan unas zeolitas cargadas con hierro de los tipos MFI, FER y/o MEL, en particular del tipo ZSM-5.

En el procedimiento conforme al invento está incluido también el empleo de aquellas zeolitas en las que el aluminio del retículo está sustituido isomórficamente de modo parcial por uno o varios elementos, por ejemplo está reemplazado por uno o varios elementos seleccionados entre B, Be, Ga, Fe, Cr, V, As, Sb y Bi. Está incluido asimismo el empleo de unas zeolitas, en las que el silicio del retículo está sustituido isomórficamente por uno o varios elementos, por ejemplo está reemplazado por uno o varios elementos seleccionados entre Ge, Ti, Zr y Hf.

Unos datos exactos acerca de la constitución o la estructura de las zeolitas empleadas conforme al invento se dan en la obra Atlas of Zeolite Structure Types, Elsevier, 4ª edición revisada, 1996, a la que se hace referencia aquí de manera expresa.

De manera muy especialmente preferida pasan a emplearse en el procedimiento conforme al invento los catalizadores de zeolitas que más arriba se han definido, los cuales han sido tratados con vapor de agua (catalizadores vaporizados = "gesteamte"). Mediante un tratamiento tal el retículo de la zeolita es desprovisto de aluminio; este tratamiento es de por sí conocido para un experto en la especialidad. Sorprendentemente, estos catalizadores de zeolitas tratados hidrotérmicamente se distinguen en el procedimiento conforme al invento por una actividad especialmente alta.

De manera preferida se emplean unos catalizadores de zeolitas tratados hidrotérmicamente, los cuales han sido cargados con hierro y en los cuales la relación del aluminio suplementario de retículo al aluminio de retículo es por lo menos de 1:2, preferiblemente de 1:2 a 20:1.

El contenido de agua del gas de reacción está situado de manera preferida en la región de < 25 % en volumen, en particular en la región de < 15 % en volumen. Un bajo contenido de agua ha de ser preferido por lo general.

Por lo general, se prefiere una concentración de agua relativamente baja, puesto que unos contenidos más altos de agua harían necesarias unas temperaturas de servicio más altas. Ésta, dependiendo del tipo empleado de zeolita y de la duración del servicio, podría sobrepasar los límites de estabilidad hidrotérmica del catalizador y por consiguiente ha de adaptarse al caso individual en cada caso escogido.

También la presencia de  $\text{CO}_2$  así como de otros componentes desactivadores del gas de reacción, que son conocidos para un experto en la especialidad, debería reducirse al mínimo en lo posible, puesto que éstos repercutirían negativamente sobre la disminución del contenido de  $\text{N}_2\text{O}$ .

El procedimiento conforme al invento trabaja también en presencia de  $\text{O}_2$ , puesto que los catalizadores utilizados conforme al invento tienen unas correspondientes selectividades, que a unas temperaturas < 500°C reprimen una reacción del agente de reducción gaseoso, tal como  $\text{NH}_3$ , con el  $\text{O}_2$ .

Todos estos factores influyentes, así como la escogida carga con catalizador, es decir la velocidad espacial, han de tomarse en cuenta al efectuar la elección de la temperatura de servicio apropiada en la zona de reacción.

El procedimiento conforme al invento puede pasar a emplearse en especial en el caso de la producción de ácido nítrico, en el caso de gases de escape de centrales energéticas o en el caso de turbinas de gas. En estos procesos resultan unos gases de proceso y de escape que contienen óxidos de nitrógeno, los cuales pueden ser desnitrificados de un modo barato con ayuda del procedimiento que aquí se muestra. El procedimiento conforme al invento se emplea convenientemente en el gas residual de la producción de ácido nítrico detrás de la torre de absorción.

La realización de los lechos de catalizadores es ejecutable libremente en el sentido del invento. Así, por ejemplo, el catalizador o los catalizadores pueden estar dispuestos en un(os) lecho(s) de catalizador, atravesado(s) en sentido axial y preferiblemente radial, que está(n) colocado(s) dentro de uno o varios recipientes.

El procedimiento conforme al invento se puede realizar en un dispositivo para la disminución del contenido de  $\text{NO}_x$  y  $\text{N}_2\text{O}$  en gases, en particular en gases de proceso y gases de escape, que comprende:

- A) dos lechos de catalizadores conectados uno tras de otro que contienen una o varias zeolitas cargadas con hierro, que son atravesadas por el gas que contiene  $\text{NO}_x$  y  $\text{N}_2\text{O}$ ,
- B) un dispositivo, dispuesto entre los lechos de catalizadores, destinado a la incorporación de un agente de reducción gaseoso en la corriente del gas que contiene  $\text{NO}_x$  y  $\text{N}_2\text{O}$ ,
- C) realizándose que por lo menos uno de los lechos de catalizadores es atravesado radialmente por el gas que contiene  $\text{NO}_x$  y  $\text{N}_2\text{O}$ .

En una forma preferida de realización del dispositivo que se puede emplear en el procedimiento conforme al invento, los dos lechos de catalizadores están dispuestos dentro de un recipiente, lo cual disminuye manifiestamente los costos de aparatos.

En el dispositivo que se puede emplear en el procedimiento conforme al invento, por lo menos un lecho de catalizador, preferiblemente los dos lechos de catalizadores, se atraviesa(n) radialmente por el gas que se ha de purificar, lo cual causa una pérdida de presión manifiestamente disminuida.

Los lechos de catalizadores atravesados radialmente están estructurados por ejemplo en la forma de cilindros huecos, pero pueden tener también otras formas distintas. Los lechos de catalizadores atravesados radialmente pueden estar dispuestos unos sobre otros, o se puede escoger una combinación de lechos de catalizadores atravesados axial y radialmente. En este caso, mediante unas superficies de separación colocadas apropiadamente entre los lechos de catalizadores ha de preestablecerse el camino del gas de una manera tal que éste atraviese primeramente el primer lecho de catalizador y luego el segundo lecho de catalizador.

En el caso de lechos de catalizadores atravesados radialmente, éstos pueden presentarse también en forma de cilindros huecos dispuestos concéntricamente uno dentro de otro. También en el caso de esta forma de realización hay que prestar atención a que mediante unas superficies de separación apropiadamente colocadas entre los lechos de catalizadores se preestablezca el camino del gas de una manera tal que se atraviese primeramente el primer lecho de catalizador y luego el segundo lecho de catalizador.

La dirección de circulación del gas puede discurrir en el reactor del tipo de cesta(s) radial(es) desde dentro hacia fuera o desde fuera hacia dentro.

En una forma de realización preferida del dispositivo que se puede emplear en el procedimiento conforme al invento, se presentan dos lechos de catalizadores atravesados radialmente, por ejemplo en forma de dos cilindros huecos, con diferentes dimensiones, siendo la dimensión externa de uno de los lechos de catalizadores más pequeña que la dimensión interna del otro lecho de catalizador y estando dispuestos los dos lechos de catalizadores concéntricamente uno respecto del otro, y siendo preestablecido el camino del gas mediante unas superficies de separación apropiadamente colocadas entre los lechos de catalizadores, de tal manera que sea atravesado en primer lugar el primer lecho de catalizador y luego el segundo lecho de catalizador.

En otra forma de realización preferida del dispositivo que se puede emplear en el procedimiento conforme al invento, el gas, después de haber atravesado el primer lecho de catalizador, es conducido dentro de un mezclador, que preferiblemente está dispuesto en el centro del dispositivo, y en el que está prevista una conducción de aportación para el agente de reducción, la cual desemboca en el espacio situado detrás del primer lecho de catalizador y delante o preferiblemente dentro del mezclador, y realizándose que el gas que se ha de purificar es conducido a través del segundo lecho de catalizador después de haber abandonado el mezclador.

El mezclador sirve para la distribución íntima del agente de reducción en la corriente gaseosa. El mezclador es estructurable libremente, por ejemplo como un mezclador estático provisto de correspondientes construcciones internas o como un mezclador dinámico. También la forma más sencilla de un tubo atravesado preferiblemente de manera turbulenta ha de considerarse como un mezclador en el sentido del invento.

- 5 Las Figuras 1 hasta 6 describen unas formas preferidas de realización del dispositivo conforme al invento mediando utilización de un dispositivo preferido, en una sección longitudinal.

La Figura 1 representa un dispositivo empleado en el procedimiento conforme al invento, provisto de una entrada (1) del gas y una salida (2) del gas. En el espacio interno superior, orientado hacia la entrada (1) del gas, el primer lecho de catalizador está dispuesto en forma de un cilindro hueco (4) y se encuentra sobre una pared separadora, que divide el espacio del dispositivo en dos mitades. Además, la superficie lateral superior del cilindro hueco (4) está cerrada por una pared separadora. El gas que se ha de purificar circula a través de la entrada (1) del gas y a través de la rendija anular de la entrada (7) del primer lecho de catalizador en la rendija anular de la salida (8) del primer lecho de catalizador, radialmente a través del primer lecho de catalizador. Desde allí él circula dentro del mezclador (6), junto a cuyo lado de entrada desemboca una conducción de entrada (3) para el agente de reducción. El mezclador (6) es conducido a través de la pared separadora y el gas circula luego a través de la rendija anular de la entrada (9) del segundo lecho de catalizador (5) dispuesto por debajo del primer lecho de catalizador en la rendija anular de la salida (10) del segundo lecho de catalizador (5), radialmente a través del segundo lecho de catalizador. Desde allí el gas purificado abandona el dispositivo a través de la salida (2) del gas.

La Figura 2 describe una forma de realización similar a la de la Figura 1 con la modificación de que el primer lecho de catalizador (4) está dispuesto por debajo del segundo lecho de catalizador (5) y de que la entrada (1) del gas y la salida (2) del gas están dispuestas lateralmente en el dispositivo. Los demás signos de referencia tienen los significados que se han expuesto al realizar la descripción de la Figura 1.

La Figura 3 representa una forma de realización adicional del dispositivo empleado en el procedimiento conforme al invento, con una entrada (1) del gas y una salida (2) del gas. El primer lecho de catalizador (4) y el segundo lecho de catalizador (5) están estructurados aquí en forma de dos cilindros huecos dispuestos concéntricamente uno dentro de otro. El primer lecho de catalizador (4) se encuentra por fuera de una pared separadora concéntrica (11), que cierra a la superficie lateral inferior del lecho de catalizador (4), a las rendijas anulares (7) y (8) así como al espacio interno del dispositivo y a la superficie lateral superior del segundo lecho de catalizador (5). El gas que se ha de purificar entra en el dispositivo a través de la entrada (1) del gas, atraviesa el primer lecho de catalizador desde la rendija anular de entrada (7) radialmente desde fuera hacia dentro hasta la la rendija anular de salida (8). Desde allí, él circula dentro del mezclador (6), junto a cuyo lado de entrada desemboca una conducción de entrada (3) para el agente de reducción. El mezclador (6) desemboca en el espacio interno del segundo lecho de catalizador (5), que está cerrado hacia abajo por una pared separadora. El gas circula luego a través de la rendija anular de la entrada (9) del segundo lecho de catalizador (5) en la rendija anular de la salida (10) del segundo lecho de catalizador (5), radialmente hacia fuera a través del segundo lecho de catalizador. Desde allí, el gas purificado abandona el dispositivo a través de la salida (2) del gas.

La Figura 4 describe una forma de realización similar a la de la Figura 3 con la modificación de que el primer lecho de catalizador (4) forma el cilindro hueco interno y el segundo lecho de catalizador (5) forma el cilindro hueco externo. Los demás signos de referencia tienen los significados que se han expuesto al realizar la descripción de la Figura 3.

La Figura 5 describe una forma de realización en la que están previstos un lecho de catalizador atravesado axialmente y un lecho de catalizador atravesado radialmente. El gas circula pasando por la entrada (1) del gas axialmente a través del primer lecho de catalizador (4) y en el mezclador (6). En el dispositivo se encuentra una pared separadora, que divide en dos mitades al espacio del dispositivo. Junto al lado de entrada del mezclador (6) desemboca una conducción de entrada (3) para el agente de reducción. Desde el mezclador (6) el gas circula en la rendija anular de la entrada (9) del segundo lecho de catalizador (5) y a través de éste, radialmente en la rendija anular de la salida (10). Desde allí el gas purificado abandona el dispositivo a través de la salida (2) del gas.

La Figura 6 describe una forma de realización similar a la de la Figura 5 con la modificación de que el primer lecho de catalizador (4) es atravesado radialmente y el segundo lecho de catalizador (5) es atravesado axialmente. Los demás signos de referencia tienen los significados que se han expuesto al realizar la descripción de la Figura 3.

El procedimiento conforme al invento es explicado mediante el siguiente Ejemplo.

Como catalizador se empleó una zeolita cargada con hierro del tipo ZSM-5. La producción del catalizador de Fe-ZSM-5 se efectuó mediante intercambio de iones entre cuerpos sólidos partiendo de una zeolita en la forma de amonio disponible comercialmente (ALSI-PENTA, SM27). Unos datos más detallados acerca de la producción se pueden tomar de la cita de: M. Rauscher, K. Kesore, R. Mönnig, W. Schwieger, A. Tißler, T. Turek: "Preparation of highly active Fe-ZSM-5 catalyst through solid state ion exchange for the catalytic decomposition of N<sub>2</sub>O" [preparación de un catalizador Fe-ZSM-5 altamente activo por medio de un intercambio de iones en estado sólido para la descomposición catalítica de N<sub>2</sub>O] en Appl. Catal. 184 (1999) 249-256.

Los polvos de catalizador fueron calcinados en presencia de aire durante 6 h a 823 °K, lavados y secados durante una noche a 383 °K. Después de la adición del aglutinante correspondiente siguió la extrusión para formar cuerpos cilíndricos de catalizador.

5 Como dispositivo para la disminución del contenido de NO<sub>x</sub> y N<sub>2</sub>O pasaron a emplearse dos reactores tubulares conectados uno tras de otro, que habían sido llenados en cada caso con una tal cantidad del catalizador anterior que, referido a la corriente gaseosa entrante, resultaba en cada caso una velocidad espacial de 15.000 h<sup>-1</sup>. Entre las dos zonas de reacción se efectúa la adición de NH<sub>3</sub> gaseoso. La temperatura de servicio de las zonas de reacción se ajustó mediante un sistema de calefacción. El análisis de las corrientes gaseosas que entran y salen en los reactores se efectuó con ayuda de un analizador de gases por FTIR (espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier).

10 En el caso de unas concentraciones de entrada de 1.500 ppm de N<sub>2</sub>O, 350 ppm de NO<sub>x</sub>, 3.000 ppm de H<sub>2</sub>O y 1,2 % en volumen de O<sub>2</sub> en N<sub>2</sub> y de una adición intermedia de NH<sub>3</sub> resultaron, a una temperatura de servicio uniforme de 425°C y a una presión de servicio de 6,5 bares, los resultados de grados de conversión para N<sub>2</sub>O, NO<sub>x</sub> y NH<sub>3</sub> que se enumeran en la siguiente Tabla.

15 Tabla

|                           | Concentración de entrada | Concentración de salida | Grado de conversión |
|---------------------------|--------------------------|-------------------------|---------------------|
| N <sub>2</sub> O          | 1.500 ppm (Reactor 1)    | 540 ppm (Reactor 1)     | 64 %                |
| NO <sub>x</sub> (x = 1-2) | 360 ppm (Reactor 2)      | 80 ppm (Reactor 2)      | 78 %                |
| NH <sub>3</sub>           | 310 ppm*) (Reactor 2)    | 0 ppm (Reactor 2)       | 100 %               |
| N <sub>2</sub> O          | 540 ppm (Reactor 2)      | 190 ppm (Reactor 2)     | 65 %                |

\*) añadidas entre los reactores primero y el segundo.

# REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la disminución del contenido de NO<sub>x</sub> y N<sub>2</sub>O en gases, en particular en gases de proceso y gases de escape, que comprende las medidas técnicas de:
  - a) conducción del gas que contiene N<sub>2</sub>O y NO<sub>x</sub> a través de una sucesión de dos lechos de catalizadores que contienen una o varias zeolitas cargadas con hierro,
  - 5 b) adición de un agente de reducción para NO<sub>x</sub> entre los lechos de catalizadores,
  - c) ajuste de una temperatura de menos que 500°C en el primer lecho de catalizador y en el segundo lecho de catalizador,
  - d) ajuste de una presión de gas de por lo menos 2 bares en los dos lechos de catalizadores,
  - 10 e) elección de una tal velocidad espacial en los lechos de catalizadores primero y segundo, que en el primer lecho de catalizador se efectúe una disminución del contenido de N<sub>2</sub>O del gas en a lo sumo hasta un 90 %, referida al contenido de N<sub>2</sub>O junto a la entrada en el primer lecho de catalizador, y que se ajuste un contenido de N<sub>2</sub>O mayor que 200 ppm, y que en el segundo lecho de catalizador se efectúe una disminución adicional del contenido de N<sub>2</sub>O del gas en por lo menos un 30 %, referida al contenido de N<sub>2</sub>O junto a la entrada del segundo lecho de catalizador.
  - 15
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque en los lechos de catalizadores primero y segundo se utiliza el mismo catalizador.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la o las zeolita(s) cargada(s) con hierro son de los tipos MFI, BEA , FER, MOR, FAU y/o MEL.
- 20 4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado porque la zeolita cargada con hierro es del tipo MFI.
5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la zeolita es una Fe-ZSM-5.
6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el procedimiento se realiza a una presión situada en el intervalo de 4 a 25 bares.
- 25 7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque como agente de reducción para NO<sub>x</sub> se utiliza amoníaco, que se emplea en una cantidad de 1,0 a 1,2 partes molares, referidas a una parte molar de NO<sub>x</sub> cuyo contenido se ha de disminuir.
8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el gas que contiene NO<sub>x</sub> y N<sub>2</sub>O se conduce a través de los dos lechos de catalizadores con una velocidad espacial de 5.000 a 50.000 h<sup>-1</sup>, referida al volumen añadido de catalizador de los dos lechos de catalizadores.
- 30 9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura en las zonas de reacción primera y segunda está situada entre 350 y 450°C.
10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque en por lo menos uno de los lechos de catalizadores se emplean unas zeolitas cargadas con hierro, que han sido tratadas con vapor de agua.
- 35 11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque como catalizadores en por lo menos uno de los lechos de catalizadores se emplean unas zeolitas cargadas con hierro, en las cuales la relación del aluminio suplementario de retículo al aluminio de retículo es por lo menos de 0,5.
12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque éste está integrado en el proceso de la producción de ácido nítrico.
- 40 13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque éste está integrado en el proceso del servicio de una turbina de gas.
14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque éste está integrado en el proceso del servicio de una central energética.

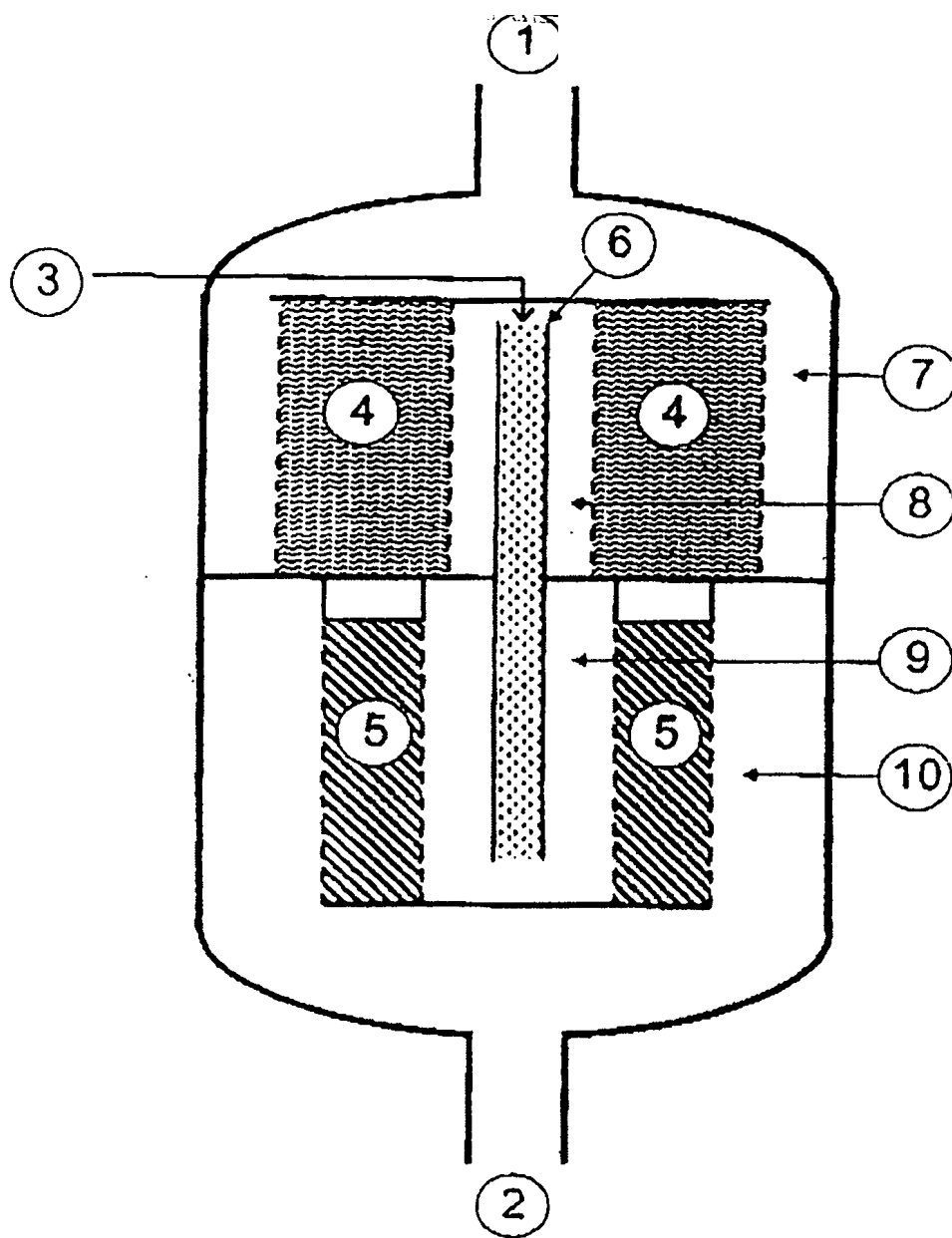


Figura 1

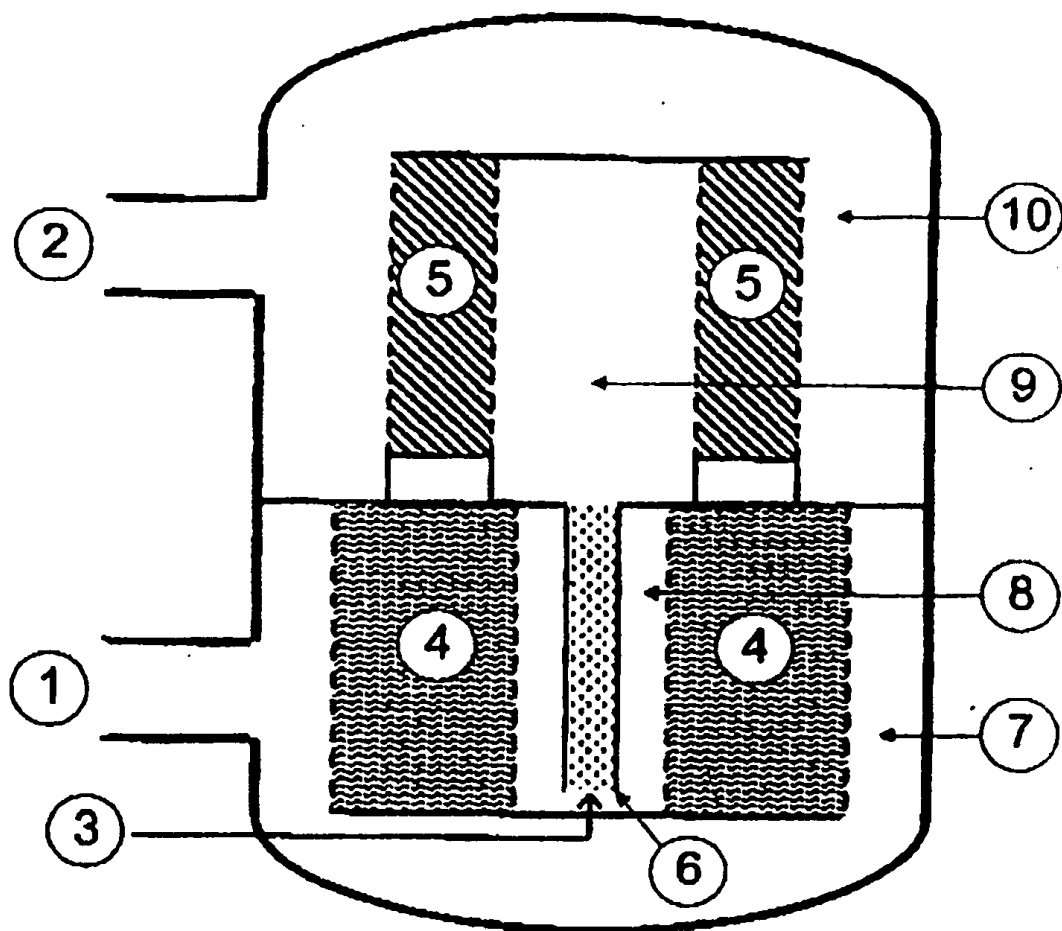


Figura 2

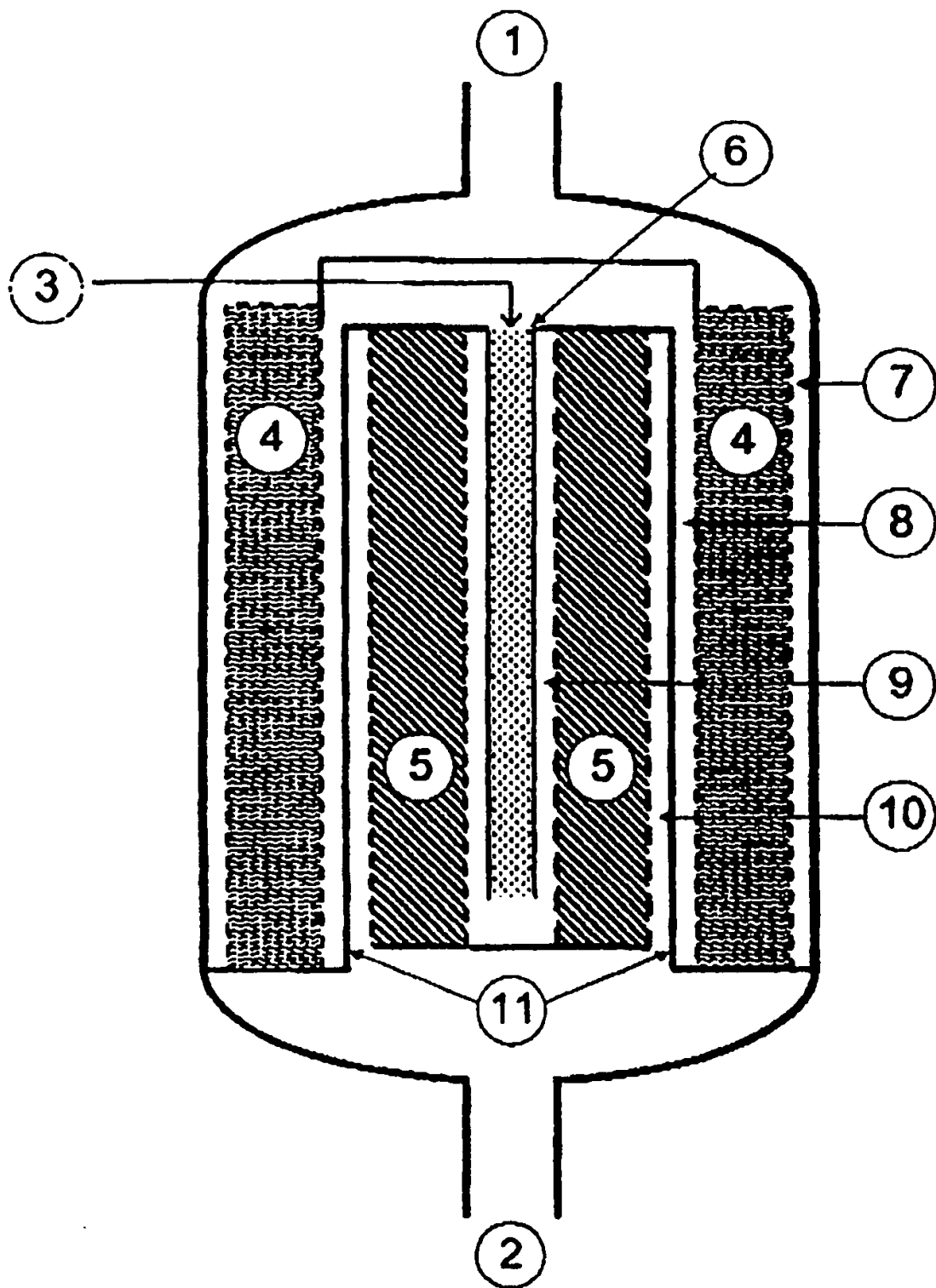


Figura 3

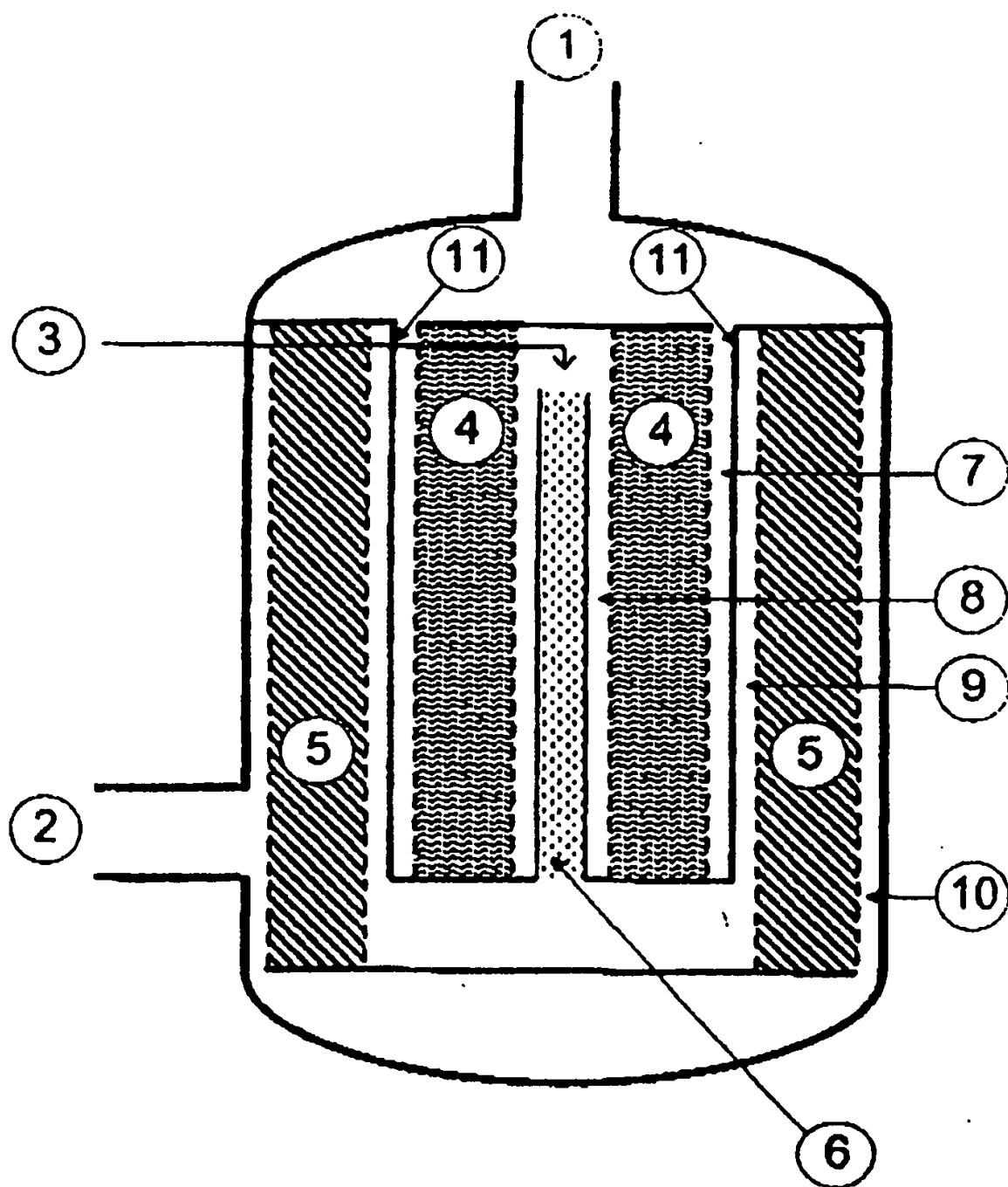


Figura 4

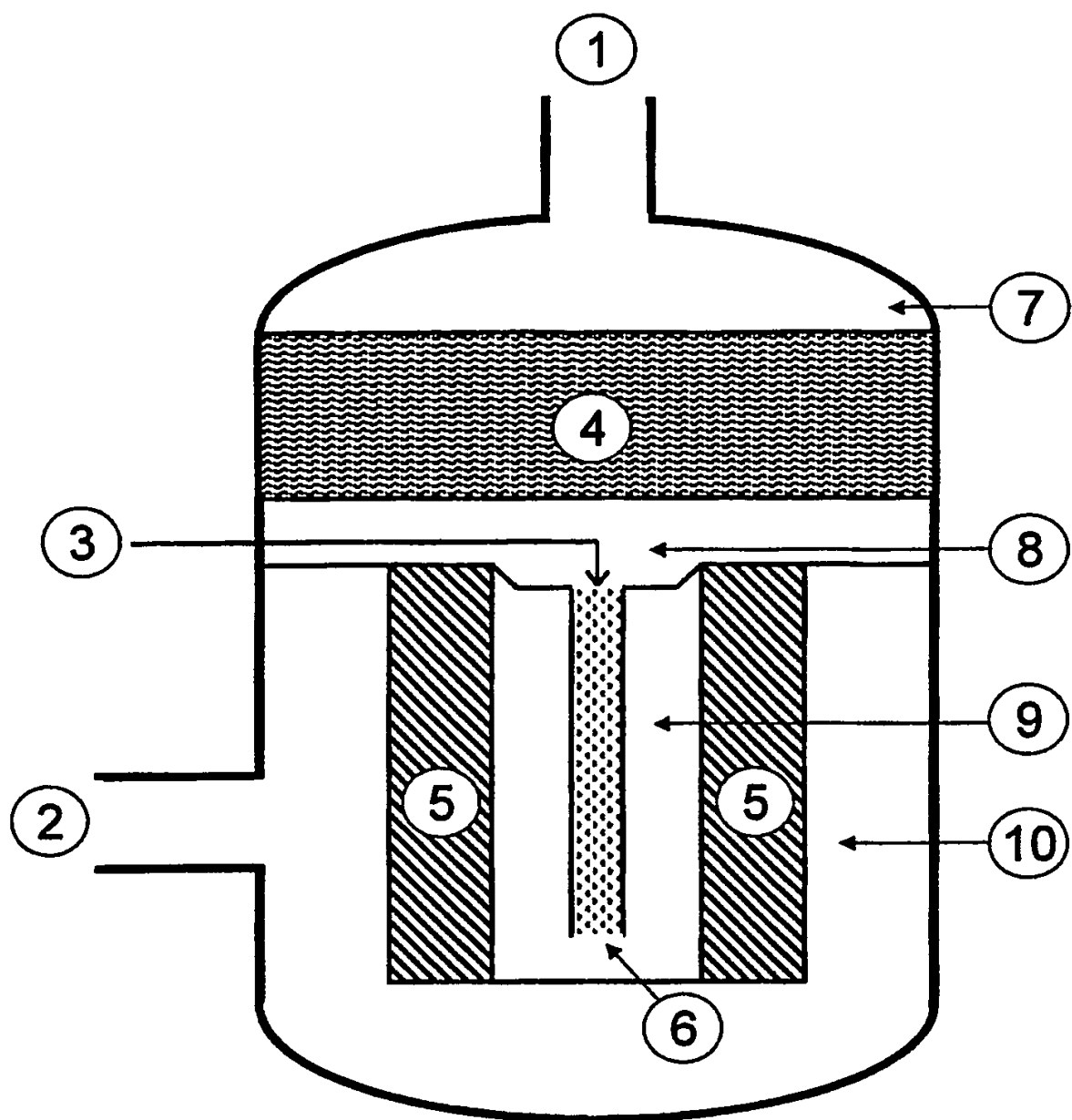


Figura 5

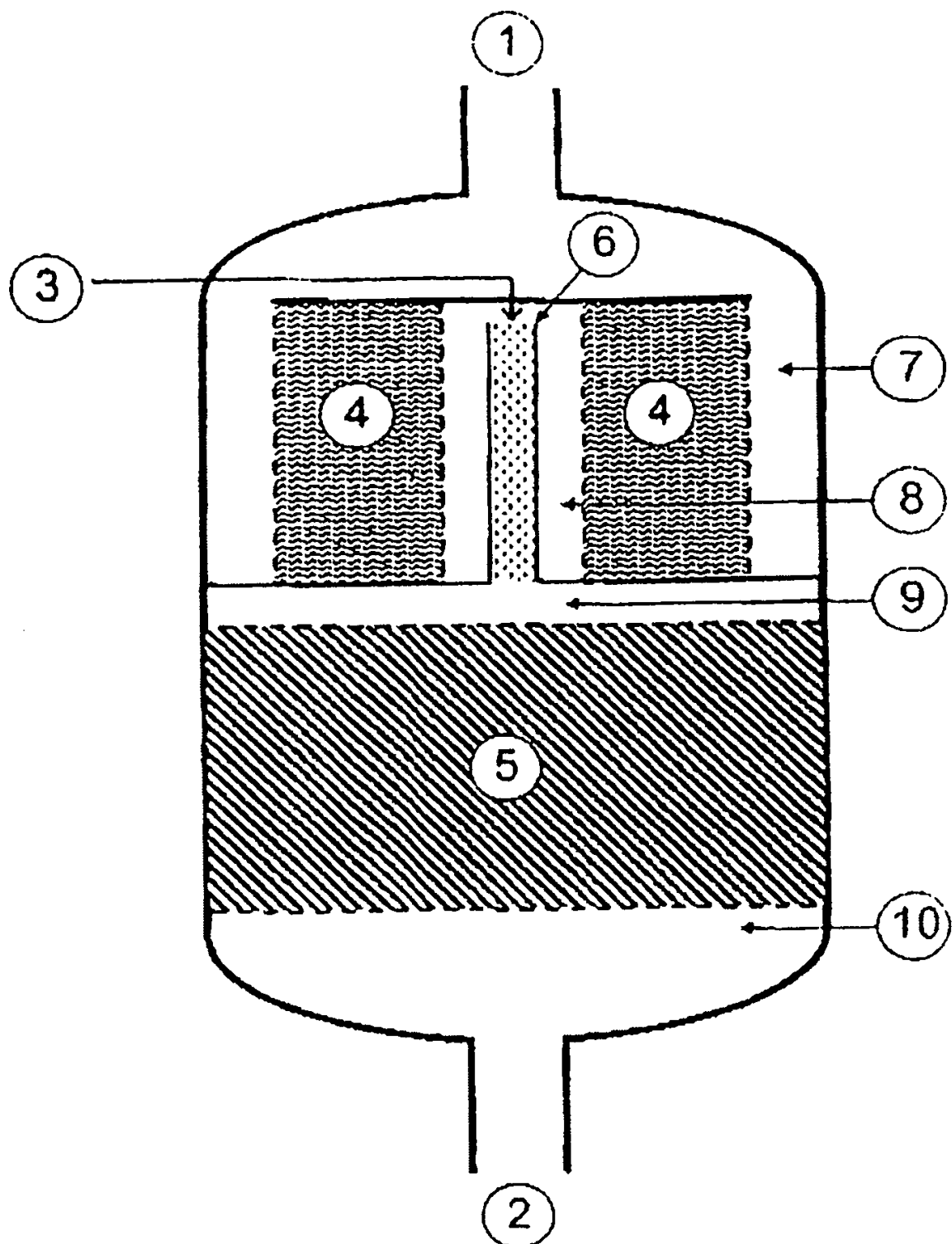


Figura 6