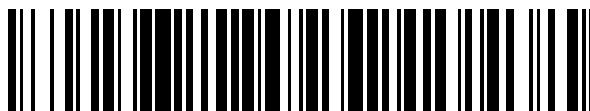


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 383 453**

51 Int. Cl.:

B01D 53/86

(2006.01)

B01J 29/68

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06022215 .5**

96 Fecha de presentación: **24.10.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1918016**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.05.2008**

54 Título: **Catalizador basado en zeolita de tipo ferrierita/hierro para la descomposición de N2O y la reducción catalítica de NOx y N2O**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
21.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
21.06.2012

73 Titular/es:
**GPN
16-40 rue Henri Régnauld
92400 Courbevoie, FR
INSTITUT REGIONAL DES MATERIAUX
AVANCES (IRMA)**

72 Inventor/es:
**Hamon, Christian;
Le Guern, Delphine;
Le Lamer, Olivier y
Navascues, Luc**

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

ES 2 383 453 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

Catalizador basado en zeolita de tipo ferrierita/hierro para la descomposición de N_2O y la reducción catalítica de NO_x y N_2O

5 La presente invención se refiere en primer lugar a un catalizador basado en zeolita de tipo ferrierita aglomerada específica y a continuación a un procedimiento de preparación de dicho catalizador y a un procedimiento de tratamiento de efluentes gaseosos que contienen N_2O .

10 El efecto nocivo de las emisiones de óxidos nítricos (NO_x) es un fenómeno bien conocido. Efectivamente, estos óxidos se combinan fácilmente con agua (NO_2) y sus manifestaciones más espectaculares son sin duda las lluvias ácidas con la consiguiente destrucción de los bosques y la degradación de los monumentos expuestos, siendo las más insidiosas la contaminación del aire respirable (polución fotoquímica con formación de ozono) y su incidencia sobre la salud pública.

15 El protóxido de nitrógeno (N_2O) es un gas de efecto invernadero cuyo forzamiento radiativo es 310 veces el del CO_2 y desde hace algunos años se ha tomado conciencia de la notable contribución de este gas a la amplificación del efecto invernadero, que amenaza con conducir a modificaciones climáticas con efectos incontrolables y quizás también de su participación en la destrucción de la capa de ozono.

La reducción de las emisiones de N_2O se ha convertido así en una preocupación de los poderes públicos y las industrias.

20 La presente invención se inscribe dentro de la reducción de emisiones de N_2O de origen industrial por vía catalítica al descomponerlo en N_2 y O_2 pero también, según una variante, mediante la reducción simultánea del N_2O y los NO_x .

25 Las emisiones de N_2O de origen industrial se refieren principalmente a la química y esencialmente a procedimientos de síntesis de ácido nítrico y de síntesis orgánica mediante oxidación nítrica de glioxal, caprolactama o ácido adípico (véase a este respecto Freek Kapteijn *et al.* "Heterogeneous Catalytic Decomposition of Nitrous Oxide", en Applied Catalysis B. Environmental 9, nº 1-4 1996, 25-64). En el caso de unidades de ácido nítrico, el N_2O se forma en la oxidación de amoníaco hasta NO sobre telas de platino. Es un subproducto de la reacción. El N_2O se encuentra en los gases residuales (después de la columna de lavado para la fabricación de HNO_3 mediante absorción de NO_2 en H_2O y antes de la turbina de expansión), con los NO_x (mezcla de NO/NO_2) no transformados en HNO_3 en esta columna.

30 Desde hace algunos años, la mayoría de instalaciones nítricas están equipadas con reactores catalíticos llamados $DeNO_x$ para la reducción de NO_x mediante NH_3 hasta N_2 y H_2O . Dichos catalizadores $DeNO_x$ se describen, por ejemplo, en las solicitudes de patente EP 483.201 y EP 914.866. Se puede citar, por ejemplo, el catalizador GPRN16 de Grande Paroisse S.A. Sin embargo, generalmente el N_2O no experimenta ninguna transformación sobre este tipo de catalizador, teniendo más bien tendencia a aumentar su concentración.

35 El documento EP 625.369 propone, para reducir el contenido de N_2O de los efluentes gaseosos procedentes de procedimientos de oxidación nítrica de química orgánica, destruir catalíticamente el protóxido de nitrógeno contenido en estos últimos sobre un catalizador de tipo mordenita/hierro. Pero, teniendo en cuenta la gran caída de actividad en presencia de vapor de agua en el intervalo de temperatura de 350-450°C, este catalizador no está muy bien adaptado al funcionamiento con gases diluidos y envejece mal debido a una mediocre resistencia hidrotérmica.

40 Los gases residuales de las unidades de ácido nítrico anteriores a la turbina de expansión tienen generalmente una composición que puede variar en el intervalo siguiente:

- temperatura: de 180 a 550°C, y preferiblemente: de 400 a 500°C
- contenido de N_2O : de 200 a 1.500 ppmv
- contenido de NO_x : de 50 a 2.000 ppmv, y preferiblemente de 100 a 1.000 ppmv
- contenido de H_2O : de 0,3 a 3%, y preferiblemente: de 0,3 a 1,5%
- 45 - contenido de oxígeno: de 2 a 4%
- siendo el resto esencialmente nitrógeno.

El procedimiento es igualmente aplicable al tratamiento de gases procedentes de instalaciones de oxidación de compuestos orgánicos por ácido nítrico, en particular en la fabricación de ácido adípico, glioxal y ácido glioxílico. Son gases cuya composición aproximada antes de una eventual dilución con aire varía en los intervalos siguientes:

50 - contenido de N_2O : entre 20 y 70%

- contenido de NO_x : de 500 a 10.000 ppmv
 - contenido de H_2O : entre 0,5 y 10%
 - contenido de O_2 : de 1 a 5%
 - contenido de CO_2 : de 0 a 5%
- 5 - presencia minoritaria eventual de CO y/o de compuestos orgánicos
- estando constituido el resto por nitrógeno.

En el caso de instalaciones de oxidación nítrica de compuestos orgánicos en la química de síntesis orgánica, la composición es muy diferente (proporción de N_2O > 20% en vol.) de la de los gases residuales de instalaciones de síntesis de ácido nítrico, siendo el punto esencial un contenido de N_2O muy elevado. Esto implica una dilución de los efluentes, por ejemplo, mediante aire ambiental, con el fin de reducir el contenido de N_2O para limitar la elevación de temperatura en el catalizador a causa de la exotermia de la reacción de descomposición del N_2O . Se estima que el contenido máximo de N_2O aceptable, para una temperatura de entrada del catalizador de 400°C en un lecho de catalizador, objetivo de la presente invención, en un reactor adiabático es de un 12% en volumen, lo que corresponde a una temperatura a la salida del catalizador que va de 650 a 700°C.

El documento WO 99/34901 propone un catalizador para la eliminación de N_2O en los gases residuales de unidades de ácido nítrico y para las instalaciones de oxidación nítrica en el campo de la química orgánica, estando dicho catalizador basado en aglomerados formados por 80 a 90% de una ferrierita/hierro con una valoración de 1 a 6% de hierro y con una proporción de iones de potasio en posición de intercambio de 0,1 a 0,5%. No obstante, la eficacia de este catalizador, aunque mejorada con relación a los catalizadores de la técnica anterior citada, tiene aún que mejorar. Más particularmente, existe la necesidad de nuevos catalizadores aún más eficaces para responder a las necesidades específicas de utilización a la vez en instalaciones de ácido nítrico y en instalaciones de oxidación nítrica de compuestos orgánicos en química de síntesis orgánica. Estas necesidades se expresan en términos de mejora de la actividad/eficacia/selectividad del catalizador en la eliminación de N_2O a una temperatura de al menos 400°C en presencia de vapor de agua y en particular en presencia de NO_x . En estas condiciones, será necesario disponer de un catalizador eficaz que tenga una estabilidad hidrotérmica elevada. Más particularmente, en el caso de la oxidación nítrica de compuestos orgánicos, pueden alcanzarse temperaturas elevadas que pueden llegar hasta los 650-700°C, debido a la exotermia elevada de la reacción de oxidación nítrica. La presente invención propone por tanto como primer objetivo un catalizador según la reivindicación 1 significativamente mejorado con respecto a los descritos en el estado de la técnica más cercano, para responder a las necesidades citadas anteriormente. Se trata de un catalizador basado en zeolita de tipo ferrierita/hierro aglomerada. En su forma inicial, esta ferrierita está en forma sódica (Na) y potásica (K), siendo intercambiables los iones Na^+ y K^+ (total o parcialmente) por iones NH_4^+ . La ferrierita en forma de amonio (NH_4^+) se intercambia entonces parcialmente con iones Fe^{2+} .

La zeolita de tipo ferrierita es un producto perfectamente definido en términos de estructura cristalina por el diagrama de difracción de rayos X con las distancias intermedias (BRECK: "The synthetic zeolites", edición de 1974. Tabla 4, 45 página 358). Así, la ferrierita es una zeolita recorrida por dos sistemas de canales. Uno paralelo al eje c de la estructura, formado por canales de sección elíptica (0,43 nm x 0,55 nm) de aproximadamente 0,18 nm² (18 Å²), y otro paralelo al eje b y al eje c de la estructura, con canales formados por anillos de 8 eslabones de ejes de 0,34 x 0,48 nm. No hay canal paralelo al eje a. En estos canales, se sitúan cavidades aproximadamente esféricas de un diámetro aproximado de 0,7 nm que solo son accesibles a través de los anillos de 8 eslabones, o sea por poros de 0,43 nm x 0,55 nm o de 0,34 nm x 0,48 nm.

Los contenidos óptimos en peso de sodio y potasio en el caso particular de catalizador de la presente invención son inferiores al 0,1% para sodio e inferiores al 0,7%, preferiblemente inferiores al 0,5%, para potasio. El contenido en peso del hierro varía de 0,5 a 1,2%. Se recuerda que estos contenidos en peso se expresan con respecto al peso de la zeolita seca no aglomerada, tal como se obtiene (secada) después de tratamiento a 800°C durante al menos 4 horas.

Es un segundo objetivo de la presente invención un procedimiento de preparación de dicho catalizador aglomerado que comprende las etapas de aglomeración por extrusión, calcinación de los extrudidos, intercambios con iones amonio (NH_4^+) y e después intercambio con iones de hierro (Fe^{2+}) y secado.

Es otro objetivo de la invención un procedimiento de tratamiento de efluentes gaseosos que contienen N_2O y que comprenden al menos una etapa de descomposición del N_2O que utiliza como catalizador de descomposición del N_2O dicho catalizador según la invención.

Forma también parte de la invención un procedimiento de tratamiento simultáneo, mediante la reducción simultánea a la vez de N_2O y los NO_x mediante amoníaco, en un solo (mismo) lecho de catalizador basado en el catalizador tal como se define según la invención.

Finalmente, el último objetivo de la invención se refiere a la utilización de dicho catalizador en el tratamiento de N_2O (DeN_2O) y de NO_x ($DeNO_x$) de efluentes que contienen N_2O y NO_x , y más particularmente de gases residuales de las unidades de síntesis de ácido nítrico, o el tratamiento de efluentes gaseosos procedentes de procedimientos de oxidación de compuestos orgánicos por ácido nítrico o el tratamiento de efluentes gaseosos procedentes de procedimientos de combustión, por ejemplo de carbón en lecho fluidificado (LFC: lecho fluidificado circulante) o de la combustión de biomasa.

El primer objetivo de la invención es por tanto un catalizador de la descomposición de N_2O , que comprende una zeolita de tipo ferrierita aglomerada de forma inicial con Na y K intercambiada con amoníaco y finalmente intercambiada con hierro, caracterizado porque:

- i) la proporción en peso de dicho hierro varía de 0,5 a 1,2% con relación al peso de la zeolita,
- ii) la proporción de sodio es inferior al 0,1% y la proporción de potasio inferior al 0,7%, preferiblemente inferior al 0,5% y más particularmente inferior al 0,1% en peso con respecto al peso de la zeolita.

Este catalizador está en forma de aglomerados compuestos preferiblemente por 70 a 90% en peso de dicha ferrierita y de 10 a 30% de un ligante seleccionado entre los ligantes arcillosos, síliceos o aluminosos. El ligante preferido se elige entre los aluminosos (alúminas) y más particularmente la alúmina peptizada por HNO_3 .

La zeolita de tipo ferrierita conveniente para la presente invención tiene una relación atómica de Si/Al que va de 8 a 20, más preferiblemente de 8 a 10.

Un ejemplo de dicha zeolita de tipo ferrierita de partida, conveniente para la invención, tiene una relación de 8,75 según la fórmula siguiente, teniendo en cuenta contenidos de Na de 0,89% y de K de 4,8% (producto seco sin H_2O): $Na_{0,24}K_{0,76}AlO_{28,75}SiO_2$.

La zeolita (ferrierita/hierro) del catalizador según la invención puede obtenerse mediante un procedimiento que comprende las etapas siguientes:

- intercambio de iones de sodio y potasio en la zeolita aglomerada por una sal de amonio, preferiblemente sulfato o nitrato de amonio, para reemplazar los iones Na^+ y K^+ por iones NH_4^+ ,
- intercambio al menos parcial de dichos iones de amonio con una sal de hierro, preferiblemente sulfato de hierro, teniendo dicha sal de hierro y preferiblemente sulfato de hierro una proporción de impurezas de menos del 0,5%, consistente esencialmente en otras sales metálicas.

Dicho catalizador de la invención es un catalizador selectivo de la descomposición de N_2O , pero también puede cumplir la función de catalizador de la reducción simultánea de N_2O y NO_x por amoníaco.

Este catalizador según la invención se presenta en forma de extrudidos de diámetro que puede ir de 1,8 a 3 mm y de longitud media de 5 a 10 mm, pero esto no es limitante. Puede presentarse en cualquier otra forma conocida por el especialista en la materia, por ejemplo: huecos, acanalados, etc. Puede ponerse también en forma de nido de abeja (honeycomb) según tecnologías de extrusión particulares conocidas por el especialista en la materia.

Uno de los puntos importantes de este catalizador es su notable estabilidad hidrotérmica a temperaturas que van hasta los 650-700°C.

El segundo objetivo de la invención se refiere a un procedimiento de preparación de dicho catalizador. Este procedimiento de preparación comprende las etapas siguientes:

- i) Conformación del catalizador, comprendiendo dicha conformación el mezclado con un ligante mediante mezcladoras apropiadas y después la extrusión en forma de gránulos. El ligante preferido es alúmina peptizada con ácido nítrico, siendo el contenido de ligante expresado como Al_2O_3 preferiblemente de 10 a 30%.
- ii) Calcinación de dichos aglomerados extrudidos a una temperatura que va de 350 a 450°C con aire, y preferiblemente durante un periodo que va de 10 a 15 horas.
- iii) Enfriamiento en el ambiente, seguido de intercambio con una sal de amonio, preferiblemente sulfato o nitrato de amonio. Preferiblemente, la temperatura se controla alrededor de 70 a 80°C y la duración de 1 a 3 horas, con una solución de sulfato de amonio que va de 600 a 800 g/l y una relación en volumen de solución (V) en litros a peso de extrudido en kg de 3 a 6.
- iv) Lavados sucesivos por inmersión en agua desmineralizada, seguidos de intercambio con una solución acuosa de sal de hierro, preferiblemente sulfato de hierro y más particularmente a 0,1-0,6 M y a una temperatura de 70-80°C durante 1 a 3 horas con una relación de volumen/peso V/P de 3 a 5, siendo dicha sal de hierro preferiblemente sulfato de hierro y teniendo preferiblemente una proporción de impurezas de menos del 0,5%, consistentes esencialmente en otras sales metálicas.

v) Nuevos lavados por inmersión en agua desmineralizada, seguidos de secado, preferiblemente sobre placas a una temperatura de 80 a 110°C, y más particularmente durante un periodo de 12 a 24 horas.

Otro objetivo de la presente invención se refiere a un procedimiento de tratamiento de efluentes gaseosos que comprenden N_2O , comprendiendo dicho procedimiento al menos una etapa de descomposición del N_2O sobre lecho catalítico que comprende como catalizador de la descomposición al menos un catalizador tal como se define anteriormente según la invención. Dichos efluentes gaseosos son preferiblemente efluentes residuales de instalaciones de ácido nítrico, en cuyo caso la etapa de descomposición se realiza a una presión que puede ir de 400 a 1200 kPa, o efluentes de instalaciones de oxidación nítrica de compuestos orgánicos en química de síntesis orgánica con composiciones tales como se definen anteriormente, en cuyo caso la etapa de descomposición del N_2O se realiza a presión atmosférica. Una variante de este procedimiento, aplicable en particular al caso del tratamiento de efluentes de instalaciones de ácido nítrico, se dirige a la reducción del contenido de N_2O , pero también de NO_x , comprendiendo dicho procedimiento al menos las dos etapas sucesivas siguientes:

i) Descomposición del N_2O a presión, que puede ir de 300 a 1200 kPa, sobre un primer lecho catalítico que comprende al menos un catalizador definido según la invención.

ii) Reducción simultánea de NO_x y del N_2O residual procedente de la etapa (i), en presencia de amoníaco, sobre un segundo lecho con el mismo catalizador que en la etapa i) o diferente del de la etapa i), pero que puede ser otro catalizador tal como se define según la invención o un catalizador diferente del definido según la invención, según otras variantes posibles de este procedimiento.

Como ejemplo de catalizador diferente del definido según la invención y utilizable en la etapa ii), se pueden citar otras zeolitas de hierro tales como pentasilos de tipo ZSM-5 de hierro. En el caso en que el catalizador sea diferente del de la etapa i), pero siga estando definido según la invención, podrá diferir del de la etapa i) en las características de composición como, por ejemplo, la proporción de hierro intercambiado y/o K, o la relación de Al/Si, etc.

En el caso de esta etapa ii), la proporción residual de N_2O en los efluentes gaseosos a la entrada del segundo lecho catalítico (lo que significa la salida del primer lecho catalítico) está preferiblemente en el intervalo que va de 100 a 250 ppmv, y más preferiblemente en el intervalo que va de 150 a 200 ppmv, con una relación molar de $NH_3/(NO_x+N_2O)$ que va de 0,7 a 1,1, y preferiblemente de 0,7 a 1.

Dicho procedimiento que comprende las dos etapas i) y ii) definidas anteriormente puede comprender además una tercera etapa de tratamiento selectivo de NO_x residual a la salida (final) de la etapa ii), con un lecho catalítico basado en el mismo catalizador que en la etapa ii) o diferente del de la etapa ii), pero que puede seguir eligiéndose entre los catalizadores tales como se definen según la invención o entre los catalizadores diferentes del de la etapa ii) y también diferentes de los definidos según la invención. El criterio de elección de este catalizador de final de la tercera etapa es su capacidad de reducir aún más la proporción de NO_x a la salida de esta etapa iii) sin aumentar la proporción de N_2O . La proporción de NO_x residual podría reducirse selectivamente también en dicha tercera etapa iii) equivalente mediante el aumento de la relación de $NH_3/(NO_x+N_2O)$ a un valor muy superior a 1,1.

Otro procedimiento de tratamiento de efluentes gaseosos, que utiliza el catalizador según la invención, comprende al menos una etapa de reducción simultánea de N_2O y de NO_x por amoníaco sobre un solo (mismo) lecho catalítico que comprende, o preferiblemente que consiste en, al menos un catalizador tal como se define anteriormente según la invención. Esta etapa puede ser la única etapa (directa) del procedimiento de tratamiento de los efluentes a tratar, en particular en el caso de efluentes procedentes de instalaciones de ácido nítrico, con una relación en volumen de NH_3 /óxidos de nitrógeno (NO_x+N_2O) que puede variar de 0,7 a 1,1.

En general, las velocidades volumétricas horarias (VVH) utilizadas para estos procedimientos de tratamiento varían de 5.000 h^{-1} a 50.000 h^{-1} y preferiblemente de 10.000 h^{-1} a 30.000 h^{-1} .

Un último objetivo de la presente invención se refiere a la utilización de al menos un catalizador tal como se define según la invención que puede utilizarse a la vez para la descomposición selectiva de N_2O (tratamiento De N_2O), pero también para la reducción simultánea de NO_x y de N_2O (tratamientos De NO_x y De N_2O) en presencia de amoníaco. Se trata de una utilización bifuncional, en que el mismo catalizador cumple las dos funciones. Los efluentes gaseosos referidos pueden ser los efluentes gaseosos residuales de instalaciones de ácido nítrico o los efluentes gaseosos de instalaciones de oxidación nítrica de compuestos orgánicos en química de síntesis orgánica (preferiblemente para la descomposición de N_2O a presión atmosférica) o efluentes gaseosos procedentes de procedimientos y dispositivos de combustión, en particular de carbón en lecho fluidificado (LFC) o de combustión de biomasa.

Parte experimental

Los ejemplos siguientes se dan a modo de ilustración de la presente invención y no limitan su alcance.

Influencia del contenido de Na, K

Se utiliza un lote de ferrierita en forma de Na, K suministrado por Tosoh con referencia comercial HSZ-720 KOA, cuya relación molar de Si/Al es de 8,75. Su fórmula (en seco) es por tanto: $\text{Na}_{0,24}\text{K}_{0,76}\text{AlO}_2 8,75 \text{ SiO}_2$. Se aplica en forma de extrudidos de 1,8 mm de diámetro, con un 20% en peso de ligante (expresado como Al_2O_3) basado en alúmina peptizada por ácido nítrico. Se secan estos extrudidos en una estufa ventilada sobre placas y al aire a 120°C durante una noche.

Se efectúa el intercambio con ión amonio con una solución de sulfato de amonio (se puede utilizar también nitrato de amonio) con una relación V/P de 5 (con V: volumen de la solución de sal de hierro en litros y P: peso del catalizador en kg).

Se hace variar la concentración de sulfato de amonio, temperatura y tiempo con el fin de tener diferentes contenidos de Na y K después del intercambio. Se efectúa en cada uno de los lotes (después de secado a 120°C) un intercambio con hierro con una solución de sulfato de hierro en las condiciones siguientes:

- V/P = 5
- solución de $\text{FeSO}_4 7\text{H}_2\text{O}$: 1 M, o sea 55,8 g de hierro/litro
- T = 8°C
- duración: 2h 30
- sin agitación

Se lavan a continuación los extrudidos mediante inmersiones sucesivas en agua desmineralizada y después se secan. Se presentan los contenidos de Na, K y hierro (referido a la zeolita) en la tabla 1 siguiente. El contenido de Fe varía de aproximadamente 1 a 2%.

Tabla 1

Referencia Catalizador ensayado	% en peso		
	Na	K	Fe
1	<0,01	0,36	1,07
2	<0,01	0,18	0,97
3	<0,01	0,09	1,18
4	0,02	1,16	1,64
5	0,03	1,42	1,42
6	0,48	2,07	2,0
7	0,02	0,71	1,37
8	0,65	3,53	1,65

Se ensayan estos catalizadores en condiciones estándares de descomposición de N_2O en un reactor de 1,54 cm de diámetro. Se granulan previamente los extrudidos a 0,5-1 mm teniendo en cuenta el diámetro del reactor.

Las condiciones operativas son las siguientes:

- volumen de catalizador: 25 cm³
- velocidad volumétrica horaria (VVH): 10.000 h⁻¹
- composición de la mezcla de reacción:
 - N_2O : 1.000 ppmv
 - NO_x : 1.000 ppmv
 - O_2 : 5%
 - H_2O : 3%

Se presentan adjuntos en la figura 1 los resultados de la conversión de descomposición de N_2O en función de la temperatura.

Para visualizar mejor la influencia del contenido de K, se presenta en la figura 2 adjunta la evolución de la actividad (% de conversión) en función del contenido de K, esto para diferentes temperaturas (isotérmicamente).

5 Influencia del contenido de hierro

Se utiliza un lote de extrudidos de 1,8 mm de diámetro que se ha intercambiado con una solución de sulfato de amonio (800 g/l – 80°C - 4 h - V/P =5), siendo los contenidos de Na y K inferiores al 0,1%.

Se preparan muestras diferentes de catalizadores intercambiados con hierro (sulfato de hierro: $FeSO_4 \cdot 7H_2O$) haciendo variar las condiciones operativas para tener diferentes contenidos de hierro y comparar los resultados de descomposición de N_2O mediante ensayos a escala de laboratorio en condiciones similares al ejemplo precedente.

Las condiciones operativas y los contenidos de hierro figuran en la tabla 2 siguiente.

Tabla 2

Referencias	Intercambio de sulfato de hierro	Contenido (%)		
		Fe	Na	K
Catalizador ensayado	Val. de la sol. – duración – T°C			
9	0,2 M- 2 h 30 -80°C	0,66	<0,01	<0,1
10	0,1 M- 2 h 30- 80°C	0,47	<0,01	<0,1
11	2 M – 2 h 30- 80°C	2,13	<0,01	<0,1
12	1 M – 2 h 30- 80°C	1,18	0,01	<0,1
13	0,05 M- 2 h 30- 80°C	0,36	0,01	<0,1
14	1 M- 2 h 30- 80°C	1,78	0,01	<0,1

Se presenta adjunta en la figura 3 la conversión de N_2O en función de la temperatura para los diferentes catalizadores con diferentes contenidos de hierro.

Para visualizar mejor la influencia del contenido de hierro, se representa en la figura 4 adjunta la evolución de la actividad en función del contenido de hierro, esto a diferentes temperaturas (isotérmicamente).

Ejemplo que ilustra el tratamiento en dos lechos

1º lecho: descomposición de N_2O

20 2º lecho: reducción simultánea de NO_x y N_2O con entrada de NH_3 entre los dos lechos.

El reactor tiene un diámetro de 2,54 cm.

El catalizador utilizado es una ferrierita intercambiada con hierro que se presenta en forma de extrudidos de 1,8 mm de diámetro que comprenden un 20% de ligante basado en alúmina (expresado como Al_2O_3).

Los contenidos de Fe, Na y K referidos a la ferrierita son respectivamente de 0,8%, inferior a 0,1% y 0,1%.

25 El reactor comprende dos partes: la primera para la descomposición de N_2O y la segunda para la reducción simultánea del contenido de NO_x y N_2O con adición de NH_3 entre los dos reactores.

Los volúmenes de catalizador son de 25 cm³ en cada uno de los reactores (o sea, una altura de 5,08 cm).

Se opera con un gas reconstituido cuya composición es la siguiente:

- NO_x : 600 ppmv
- 30 - N_2O : 600 ppmv
- O_2 : 5%

- H_2O : 1% en vol.
- $\Delta \square$ (resto): N_2
- relación de NO_2/NO superior a 1.

5 El caudal total de gas de entrada del reactor es de 500 NI/h, o sea una VVH de 20.000 h^{-1} sobre el primer lecho (DN_2O) y el segundo lecho ($\text{DeNO}_x + \text{DN}_2\text{O}$).

La temperatura de entrada al primer reactor es de 420°C .

La presión es de 800 bares.

La conversión de N_2O y O_2 sobre el primer lecho es de un 80%, o sea un contenido de N_2O a la entrada del segundo lecho de 120 ppmv.

10 Se introduce amoníaco entre los dos lechos, y la relación de $\text{NH}_3/\text{NO}_x + \text{N}_2\text{O}$ a la entrada de este segundo lecho es de 0,9.

Sobre este segundo lecho, la conversión de NO_x es de 92%, o sea 48 ppmv de NO_x a la salida y la de N_2O de 65%, o sea 42 ppmv de N_2O a la salida.

El contenido de NH_3 a la salida es nulo.

15

REIVINDICACIONES

1. Catalizador de descomposición de N_2O que comprende una zeolita de tipo ferrierita aglomerada en forma inicial de Na, K, intercambiada con amonio y finalmente intercambiada con hierro, **caracterizado porque**:
 - la proporción de dicho hierro varía de 0,5 a 1,2% en peso con relación al peso de zeolita,
- 5 - la proporción de sodio es inferior al 0,1% y la proporción de potasio inferior al 0,7% en peso con relación al peso de la zeolita,
 - dicho intercambio con hierro se realiza con iones Fe^{2+} .
2. Catalizador según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la proporción de potasio es inferior al 0,5%.
3. Catalizador según la reivindicación 2, **caracterizado porque** la proporción de potasio es inferior al 0,1%.
- 10 4. Catalizador según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** está en forma de aglomerados compuestos por 70 a 90% en peso de dicha ferrierita y de 10 a 30% de un ligante seleccionado entre los ligantes arcillosos, silíceos o aluminosos.
5. Catalizador según la reivindicación 4, **caracterizado porque** dicho ligante es alúmina peptizada.
- 15 6. Catalizador según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** la relación de Al/Si varía de 8 a 15.
7. Catalizador según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** dicha ferrierita puede obtenerse mediante un procedimiento que comprende las etapas siguientes:
 - i) intercambio sobre la zeolita aglomerada de los iones de sodio y potasio con una sal de amonio, para transformarlos en iones de amonio, seguido de
- 20 ii) intercambio al menos parcial de dichos iones de amonio con iones Fe^{2+} por una sal de hierro, teniendo dicha sal de hierro una proporción de impurezas de menos de un 0,5%, consistentes esencialmente en otras sales metálicas.
8. Procedimiento de preparación del catalizador según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** comprende las etapas siguientes:
 - 25 i) conformación del catalizador, que comprende su mezclado con un ligante la extrusión de dicha mezcla en forma de gránulos aglomerados,
 - ii) calcinación de dichos gránulos aglomerados a una temperatura de 350 a 450°C,
 - iii) enfriamiento en el ambiente, seguido de intercambio con una sal de amonio en solución acuosa, a una temperatura de 50 a 80°C,
- 30 iv) lavado por inmersión en agua desmineralizada, seguido de intercambio parcial con hierro por iones Fe^{2+} con una solución acuosa de sal de hierro, teniendo dicha sal de hierro una proporción de impurezas de menos del 0,5%, consistentes esencialmente en otras sales metálicas,
- v) nuevo lavado por inmersión en agua desmineralizada, seguido de secado sobre placas a una temperatura de 80 a 110°C.
- 35 9. Procedimiento de preparación según la reivindicación 8, **caracterizado porque** dicha sal de hierro de la etapa de intercambio iv) es sulfato de hierro con una proporción de impurezas de menos del 0,5%, consistentes esencialmente en otras sales metálicas.
10. Procedimiento de tratamiento de efluentes gaseosos que comprenden N_2O , **caracterizado porque** dicho procedimiento comprende al menos una etapa de descomposición de N_2O sobre un lecho catalítico que comprende como catalizador de descomposición al menos un catalizador tal como se define según una de las reivindicaciones 1 a 7.
- 40 11. Procedimiento de tratamiento según la reivindicación 10, **caracterizado porque** dicha etapa de descomposición de N_2O tiene lugar a una presión de 3 a 12 bares y porque se refiere a efluentes gaseosos residuales procedentes de instalaciones de síntesis de ácido nítrico.
- 45 12. Procedimiento de tratamiento según la reivindicación 10, **caracterizado porque** dicha etapa de descomposición de N_2O tiene lugar a presión atmosférica y porque se refiere a efluentes gaseosos procedentes de la oxidación nítrica de compuestos orgánicos en química de síntesis orgánica.

13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 10 u 11, **caracterizado porque** dichos efluentes comprenden, además de N_2O , óxidos nítricos NO_x y porque dicho procedimiento comprende al menos las dos etapas siguientes:
- 5 i) descomposición de N_2O a presión sobre un primer lecho catalítico que comprende al menos un catalizador tal como se define según una de las reivindicaciones 1 a 7,
- ii) reducción a presión de la mezcla de NO_x y N_2O residual procedente de la etapa i) en presencia de amoníaco sobre un segundo lecho catalítico que comprende el mismo catalizador que el lecho catalítico de la etapa i).
14. Procedimiento según la reivindicación 13, **caracterizado porque** la proporción de dicho N_2O residual al final de la primera etapa i) es de 100 a 200 ppmv y porque la relación volumétrica de $NH_3/(NO_x+N_2O)$ varía de 0,7 a 1,1.
15. Procedimiento según la reivindicación 14, **caracterizado porque** dicha proporción de N_2O residual está comprendida entre 150 y 200 ppmv y porque la relación volumétrica de $NH_3/(NO_x+N_2O)$ varía de 0,7 a 1.
16. Procedimiento según una de las reivindicaciones 13 a 15, **caracterizado porque** el catalizador de dicho lecho catalítico de la etapa ii) es diferente del de la etapa i), pero sigue eligiéndose entre los catalizadores tales como se definen según una de las reivindicaciones 1 a 7.
17. Procedimiento según la reivindicación 13, **caracterizado porque** el catalizador de dicho lecho catalítico de la etapa ii) es diferente del de la etapa i) y diferente de los definidos según una de las reivindicaciones 1 a 7.
18. Procedimiento según una de las reivindicaciones 13 a 17, **caracterizado porque** comprende una tercera etapa de reducción selectiva del NO_x residual, sobre un tercer lecho catalítico separado, con un catalizador selectivo de la reducción de NO_x , diferente de o idéntico al de la etapa ii) y tal como se define según una de las reivindicaciones 1 a 7 o diferente de los definidos según una de las reivindicaciones 1 a 7.
19. Procedimiento según una de las reivindicaciones 10 y 13 a 18, **caracterizado porque** dichos efluentes gaseosos son gases residuales de instalaciones de síntesis de ácido nítrico.
20. Procedimiento según la reivindicación 10, **caracterizado porque** los efluentes gaseosos son aquellos de las instalaciones de oxidación nítrica de compuestos orgánicos en síntesis orgánica, o aquellos procedentes de procedimientos y dispositivos de combustión, comprendiendo la combustión la combustión de carbón en lecho fluidificado LFC o la combustión de biomasa.
21. Procedimiento según una de las reivindicaciones 10, 11 y 13 a 19, **caracterizado porque** dichos efluentes son aquellos residuales de instalaciones de ácido nítrico con las características siguientes:
- 30 - temperatura: de 180 a 550°C
- contenido de N_2O : de 200 a 1.500 ppmv
- contenido de NO_x : de 50 a 2.000 ppmv
- contenido de H_2O : de 0,3 a 3%
- 35 - contenido de oxígeno: de 2 a 4%
- estando compuesto esencialmente el resto por nitrógeno.
22. Procedimiento según la reivindicación 12, **caracterizado porque** dichos efluentes son aquellos de instalaciones de óxido nítrico de compuestos orgánicos en síntesis orgánica y con las características siguientes:
- contenido de N_2O : de 20 a 70%
- 40 - contenido de NO_x : de 500 a 10.000 ppmv
- contenido de vapor de agua: de 0,5 a 10%
- contenido de oxígeno: de 1 a 5%
- contenido de CO_2 : de 0 a 5%
- presencia eventual minoritaria de CO y compuestos orgánicos
- 45 - estando compuesto esencialmente el resto por nitrógeno.

23. Procedimiento de reducción simultánea de N_2O y NO_x por amoníaco en un solo y mismo lecho catalítico que utiliza como catalizador de reducción al menos un catalizador según una de las reivindicaciones 1 a 7.

24. Utilización de al menos un catalizador según una de las reivindicaciones 1 a 7, o preparado según el procedimiento tal como se define en las reivindicaciones 8 o 9, **caracterizado porque** dicho catalizador se utiliza para la descomposición de N_2O y/o para la reducción simultánea de N_2O y de NO_x en presencia de amoníaco.

25. Utilización según la reivindicación 24, **caracterizada porque** se aplica al tratamiento de DeN_2O y/o $DeNO_x$ de efluentes gaseosos residuales de instalaciones de síntesis de ácido nítrico.

26. Utilización según la reivindicación 24, **caracterizada porque** se aplica al tratamiento de efluentes gaseosos procedentes de instalaciones de oxidación nítrica de compuestos orgánicos en química de síntesis orgánica o a tratamientos de efluentes gaseosos procedentes de procedimientos y dispositivos de combustión que comprenden la combustión de carbón en lecho fluidificado LFC o la combustión de biomasa.

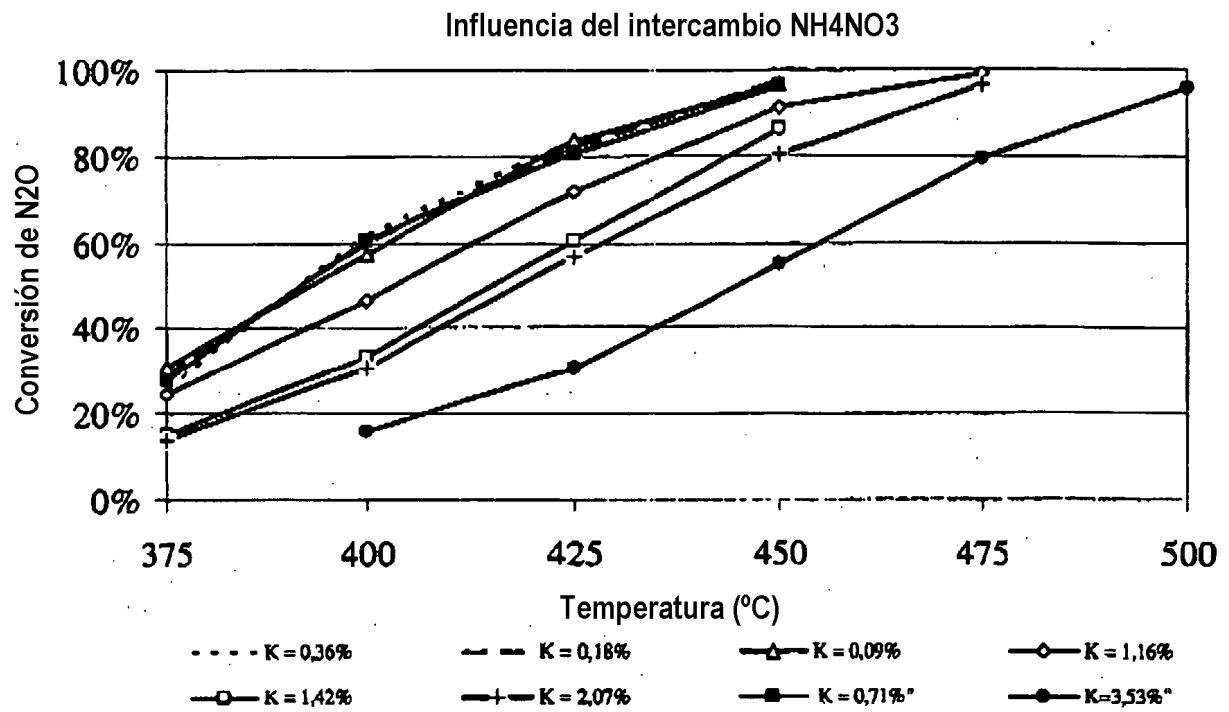


FIG.1

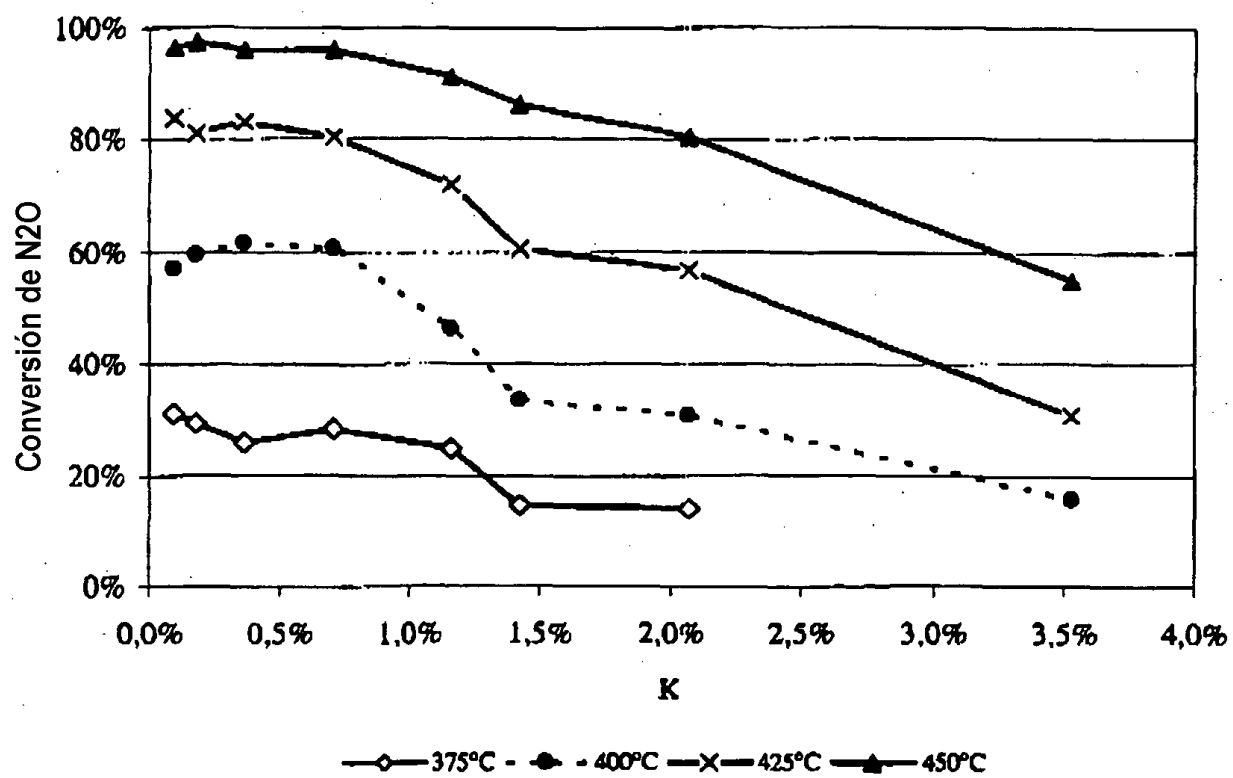


FIG. 2

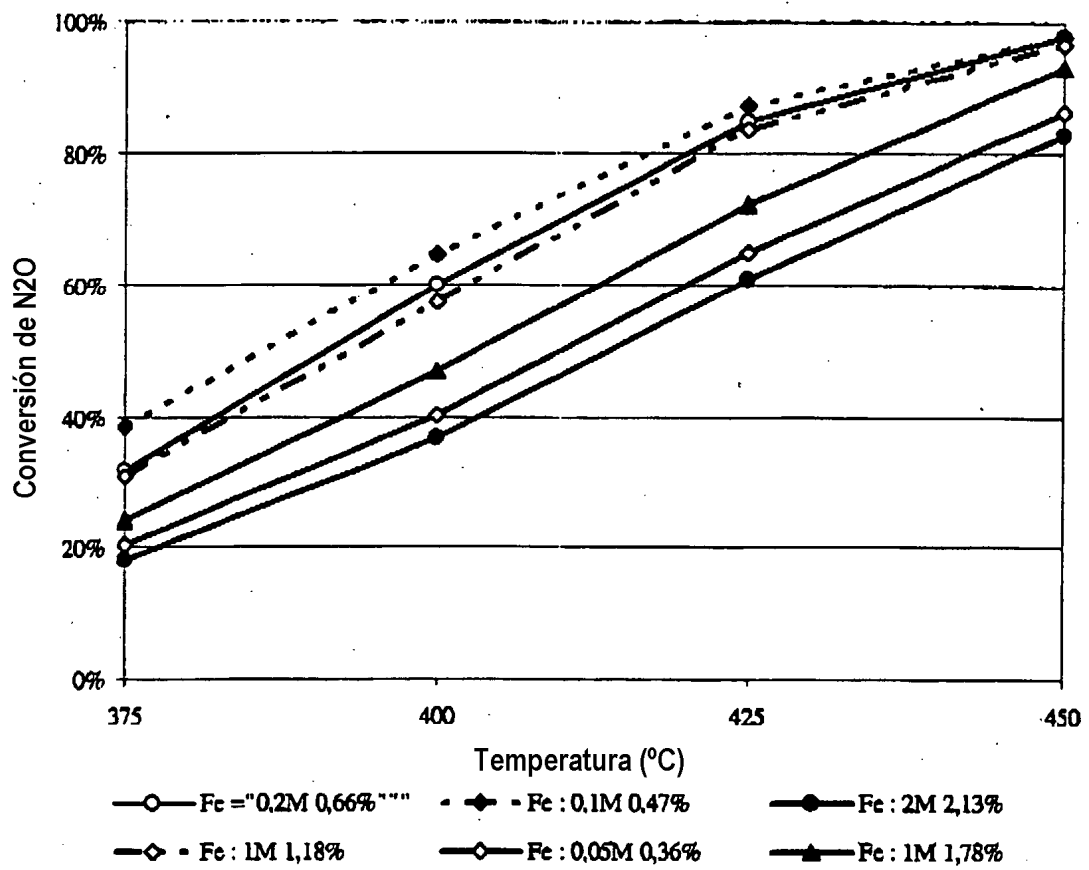


FIG. 3

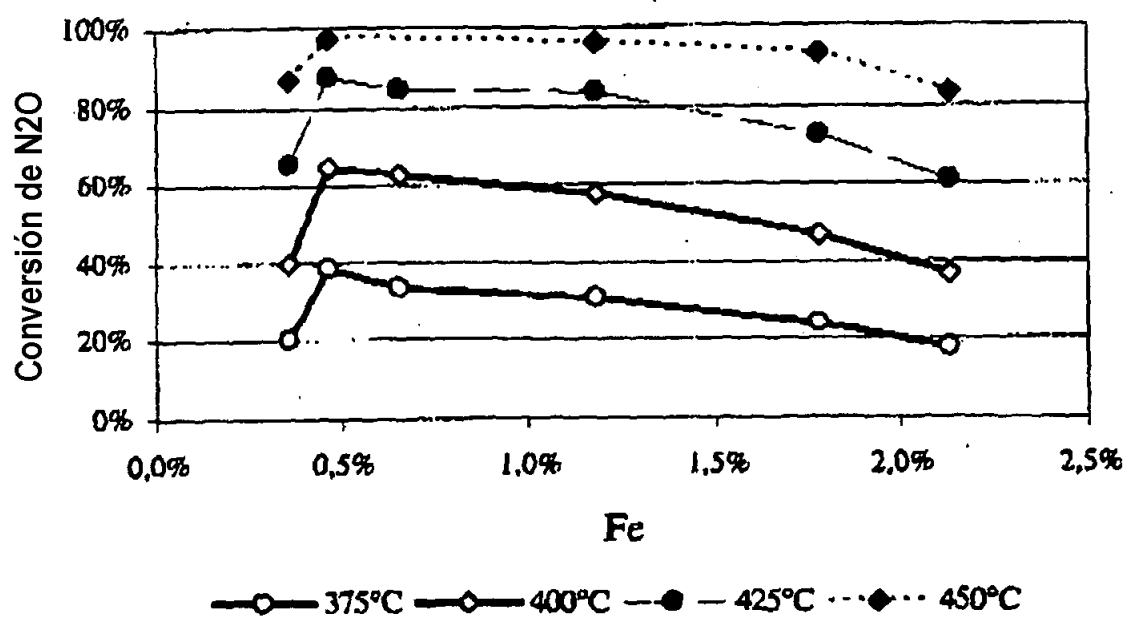


FIG. 4