

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 391 380**

51 Int. Cl.:
B01D 53/86 (2006.01) **B01J 29/70** (2006.01)
B01J 8/00 (2006.01)
B01J 8/04 (2006.01)
B01J 8/02 (2006.01)
B01J 19/30 (2006.01)
B01J 29/06 (2006.01)
B01J 29/08 (2006.01)
B01J 29/18 (2006.01)
B01J 29/46 (2006.01)
B01J 29/65 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **10014425 .2**
96 Fecha de presentación: **10.06.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **2286897**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.02.2011**

54 Título: **Dispositivo para reducir el contenido en NOx y NO2 en gases**

30 Prioridad:
13.06.2002 DE 10226461

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
23.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
23.11.2012

73 Titular/es:
THYSSENKRUPP UHDE GMBH (100.0%)
Friedrich-Uhde-Strasse 15
44141 Dortmund , DE

72 Inventor/es:
SCHWEFER, MEINHARD;
GROVES, MICHAEL;
SIEFERT, ROLF y
MAURER, RAINER

74 Agente/Representante:
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).

ES 2 391 380 T3

DESCRIPCIÓN

Dispositivo para reducir el contenido en NO_x y NO_2 en gases.

- 5 La presente invención se refiere a un dispositivo para poner en funcionamiento procedimientos para reducir el contenido en óxidos de nitrógeno en gases, en particular en gases del proceso y de escape.

En muchos procesos tales como, p. ej., procesos de combustión o en la preparación industrial de ácido nítrico resulta un gas de escape cargado con monóxido de nitrógeno NO , dióxido de nitrógeno NO_2 (en conjunto denominado como NO_x) así como gas de la risa N_2O (óxido nitroso). Mientras que NO y NO_2 son conocidos desde hace tiempo como compuestos con una relevancia ecotóxica (lluvia ácida, formación de smog) y en todo el mundo se han establecido valores límite para sus emisiones máximas permitidas, en los últimos años avanza en medida creciente también el gas de la risa en el foco de la protección del medio ambiente, ya que éste coopera de manera nada despreciable en la degradación del ozono de la estratosfera y en el efecto invernadero. Por lo tanto, por motivos de la protección del medio ambiente existe una urgente demanda de soluciones técnicas de eliminar emisiones del gas de la risa junto con las emisiones de NO_x .

Para la eliminación separada de N_2O , por una parte y por otra parte, ya se han conocido numerosas posibilidades.

- 20 En el caso de la reducción de NO_x se ha de destacar la reducción catalítica selectiva (SCR – siglas en inglés) de NO_x mediante amoníaco en presencia de catalizadores de TiO_2 con contenido en vanadio (véase, por ejemplo, G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp: Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol. 4, páginas 1633 – 1668, VCH Weinheim (1997)). Esta reducción puede discurrir, en función del catalizador, a temperaturas de aprox. 150°C hasta aprox. 450°C y posibilita una degradación de NO_x de más del 90%. Es la variante utilizada con mayor frecuencia para la reducción de NO_x de gases de escape de procesos industriales.

También sobre la base de catalizadores de zeolita se encuentran procedimientos para la reducción de NO_x que discurren utilizando los más diversos agentes reductores. Junto a zeolitas intercambiadas con Cu (véase, p. ej., el documento EP-A-0914866) parecen de interés para la aplicación práctica, ante todo, zeolitas con contenido en hierro.

- Así, el documento US-A-4.571.329 reivindica un procedimiento para la reducción de NO_x en un gas, el cual se compone al menos en un 50% de NO_2 , mediante amoníaco en presencia de una zeolita con Fe . La relación de NH_3 a NO_2 asciende al menos a 1,3. Conforme al procedimiento descrito en dicho documento, gases con contenido en NO_x deben reducirse con amoníaco sin que se produzca la formación de N_2O como producto secundario.

El documento US 5.451.387 describe un procedimiento para la reducción catalítica selectiva de NO_x con NH_3 a través de zeolitas intercambiadas con hierro, el cual trabaja a temperaturas en torno a 400°C .

- 40 A diferencia de la reducción de NO_x en gases de escape, que está establecida en la técnica desde hace muchos años, para la eliminación de N_2O existen sólo unos pocos procesos técnicos los cuales están dirigidos, la mayoría de las veces, a una degradación térmica o catalítica del N_2O . Una perspectiva sobre los catalizadores cuya idoneidad principal fue determinada para la degradación y para la reducción de gas de la risa, la proporciona Kapteijn et al. (Kapteijn F. et al., Appl. Cat. B: Environmental 9 (1996) 25-64).

45 Como particularmente adecuados se manifiestan de nuevo catalizadores de zeolita con Fe y Cu que determinan una degradación pura del N_2O en N_2 y O_2 (documento US-A-5.171.553), o también sirven para la reducción catalítica del N_2O con ayuda de NH_3 o hidrocarburos para formar N_2 y H_2O o bien CO_2 .

- 50 Así, en el documento JP-A-07 060 126 se describe un procedimiento para la reducción de N_2O con NH_3 en presencia de zeolitas con contenido en hierro del tipo Pentasil, a temperaturas de 450°C . La degradación de N_2O alcanzable con este procedimiento se encuentra en 71%.

55 Mauvezin et al. proporcionan en Catal. Lett. 62 (1999) 41-44 una perspectiva al respecto sobre la idoneidad de diferentes zeolitas intercambiadas con hierro, del tipo MOR, MFI, BEA, FER, FAU, MAZ y OFF. Según la misma, una reducción de N_2O de más del 90% mediante la adición de NH_3 por debajo de 500°C sólo puede alcanzarse en el caso de Fe-BEA.

- 60 Junto a los procedimientos antes mencionados para la eliminación separada de N_2O y NO_x existen, sin embargo, también procedimientos para la eliminación combinada que pueden discurrir utilizando un único catalizador.

A partir del documento WO-A-00/48715 se conoce un procedimiento en el que un gas de escape con contenido en

NO_x y N₂O se conduce a temperaturas entre 200 y 600°C por encima de un catalizador de zeolita con hierro del tipo Beta (= tipo BEA), conteniendo el gas de escape, además, NH₃ en una relación cuantitativa entre 0,7 y 1,4, referida a la cantidad total de NO_x y N₂O. En este caso, NH₃ sirve como agente reductor tanto para NO_x como también para N₂O. El procedimiento trabaja ciertamente a temperaturas menores que 500°C, pero posee, igual que el procedimiento antes mencionado, el inconveniente principal de que para la eliminación del contenido en N₂O se requiere una cantidad aproximadamente equimolar de agente reductor (en este caso NH₃).

A partir del documento WO-A-01/51.181 se conoce un procedimiento para eliminar NO_x y N₂O, en el que un gas del proceso o de escape es conducido a través de dos zonas de reacción que contienen zeolitas cargadas con hierro en calidad de catalizadores. En la primera zona de reacción se descompone en tal caso N₂O, entre la primera y la segunda zona de reacción se aporta amoníaco a la mezcla gaseosa y en la segunda zona de reducción se reduce NO_x.

Se ha encontrado ahora, sorprendentemente, que la eficacia del procedimiento arriba mencionado puede ser claramente aumentada si la reducción del contenido en N₂O hasta el grado de degradación deseado no tiene lugar solamente en la primera zona de reacción, sino que también la zona de reacción de la reducción de NO_x puede utilizarse para la reducción de N₂O. Esto se hizo posible desde el momento en que se comprobó, sorprendentemente, que en el caso de utilizar catalizadores de zeolita cargados con hierro es posible una reducción de NO_x (p. ej. mediante NH₃) y degradación de N₂O simultáneas. La aportación para la degradación de N₂O en la segunda etapa de reacción es particularmente grande cuando el procedimiento se hace funcionar a presiones elevadas, es decir, a presiones por encima de 2 bar, preferiblemente por encima de 4 bar.

Misión de la presente invención es proporcionar un dispositivo con el que se puedan hacer funcionar procedimientos sencillos, pero rentables, que proporcionen buenos rendimientos tanto para la degradación de NO_x como también para la de N₂O y se distingan por mínimos costes de funcionamiento y de inversión. A los primeros pertenecen, junto a la energía para el ajuste de la temperatura de funcionamiento necesaria, el consumo de agente reductor así como pérdidas de energía por resistencias de flujo en el lecho del catalizador (pérdidas de presión). Los costes de inversión se determinan esencialmente por las cantidades requeridas de catalizador y con los volúmenes de aparato ligados a ello.

Adicionalmente, existe el problema de la incorporación del agente reductor el cual debe ser mezclado íntimamente con la corriente gaseosa a tratar, con el fin de garantizar un grado de eficacia lo más elevado posible del agente reductor (se evita un deslizamiento y reacciones secundarias). El mezclador necesario para ello debería estar dispuesto, por consideraciones técnicas de emplazamiento y de rentabilidad, de forma que ocupe el menor sitio posible.

Estas misiones se resuelven mediante el dispositivo de acuerdo con la invención.

Con el dispositivo descrito en lo que sigue se puede llevar a cabo, en particular, un procedimiento para reducir el contenido de NO_x y N₂O en gases, en particular en gases del proceso y gases de escape, que comprende las siguientes medidas:

- a) conducción del gas con contenido en N₂O y NO_x a lo largo de una secuencia de dos lechos de catalizador que contienen una o varias zeolitas cargadas con hierro,
- b) adición de un agente reductor para NO_x entre los lechos de catalizador,
- c) ajuste de una temperatura menor que 500°C en el primer lecho del catalizador y el segundo lecho del catalizador,
- d) ajuste de una presión del gas de al menos 2 bar en los dos lechos de catalizador,
- e) elección de una velocidad espacial en el primer y segundo lechos de catalizador tal que en el primer lecho de catalizador tenga lugar una degradación del contenido en N₂O del gas en al menos hasta el 90%, referido al contenido en N₂O a la entrada del primer lecho de catalizador, y que en el segundo lecho de catalizador tenga lugar otra degradación del contenido en N₂O del gas en al menos un 30%, referido al contenido en N₂O a la entrada del segundo lecho de catalizador.

En el primer lecho de catalizador, para la degradación de N₂O pura el NO_x presente todavía en el gas acelera, conforme a lo esperado, la degradación de N₂O deseada mediante un efecto activador tal como se describió para diferentes relaciones de N₂O / NO_x de Kögel et al. en Catal. Comm. 2 (2001) 273-6.

Sin embargo, también en el segundo lecho de catalizador puede alcanzarse una degradación notoria de N₂O mediante la degradación en nitrógeno y oxígeno. Esto era sorprendente dado que, por una parte, se reduce el contenido en NO_x que es activado mediante la degradación de N₂O mediante la adición del agente reductor y, por otra parte, se esperaba que el agente reductor añadido se adsorbiera de manera intermedia a la superficie del catalizador y, con ello, bloqueara los centros activos para la degradación de N₂O.

Bajo las condiciones de procedimiento elegidas, es decir, las presiones elevadas y, en particular, una relación reducida de NH_3/NO_x estas influencias no tienen, sin embargo, aparentemente efecto alguno.

5 El procedimiento llevado a cabo preferiblemente en el dispositivo de acuerdo con la invención posibilita, por consiguiente, llevar a cabo tanto la degradación de N_2O como también la reducción de NO_x a una temperatura de funcionamiento más baja y a velocidades espaciales rentables y, al mismo tiempo, conseguir elevadas tasas de degradación de N_2O y NO_x .

10 Por la expresión "velocidad espacial" se ha de entender en tal caso el cociente de partes en volumen de mezcla gaseosa (medido a 0°C y 1,014 bares absolutos) por hora, referido a una parte en volumen de catalizador. Por consiguiente, la velocidad espacial puede ajustarse a través de la corriente en volumen del gas y/o a través de la cantidad de catalizador.

15 El gas cargado con óxidos de nitrógeno se conduce por encima del catalizador habitualmente con una velocidad espacial de 200 a 200.000 h^{-1} , preferiblemente de 5.000 a 100.000 h^{-1} , en particular de 5.000 a 50.000 h^{-1} , referido al volumen de catalizador añadido de los dos lechos de catalizador.

20 Después de abandonar el primer lecho de catalizador, el contenido en N_2O según el procedimiento llevado preferiblemente a cabo en el dispositivo de acuerdo con la invención se encuentra preferiblemente por encima de 200 ppm, en particular por encima de 300 ppm. En el primer lecho de catalizador tiene lugar una disminución de a lo sumo el 90%, preferiblemente a lo sumo el 80% del contenido en N_2O existente al comienzo del primer lecho de catalizador.

25 Después de abandonar el primer lecho de catalizador, el gas con contenido en N_2O y NO_x se mezcla primeramente con un agente reductor gaseoso, preferiblemente con NH_3 y, a continuación, para la degradación simultánea de N_2O (mediante descomposición) y NO_x (mediante reducción) se conduce por encima del catalizador a una temperatura de preferiblemente menos de 450°C con la velocidad espacial elegida.

30 En el segundo lecho de catalizador tiene lugar una disminución adicional de al menos el 30%, preferiblemente al menos el 40% del contenido en N_2O existente al comienzo del segundo lecho de catalizador.

35 En el dispositivo de acuerdo con la invención pasan a emplearse en el primer y segundo lechos de catalizador, zeolitas con contenido en hierro. En tal caso, se puede tratar de diferentes catalizadores en los respectivos lechos de catalizador o, preferiblemente, del mismo catalizador.

En el caso de una separación en el espacio de los lechos de catalizador es posible ajustar la temperatura del segundo lecho de catalizador o bien de la corriente de gas que penetra en él, mediante la evacuación o aportación de calor de modo que sea más baja o más alta que la del primer lecho de catalizador.

40 La temperatura de la corriente de gas en el primer lecho de catalizador, en el que sólo se degrada el N_2O , así como en el segundo lecho de catalizador, en el que se degradan N_2O y NO_x , se encuentra en el procedimiento llevado preferiblemente a cabo en el dispositivo de acuerdo con la invención por debajo de 500°C , preferiblemente en el intervalo de 250 a 500°C , en particular en 300 a 450°C y, de manera muy particularmente preferida, en 350 a 450°C . La temperatura en el segundo lecho de catalizador corresponde preferiblemente a la temperatura en el primer lecho de catalizador. La temperatura en el lecho de catalizador se puede determinar convenientemente como valor medio aritmético de la temperatura de la corriente de gas en la entrada y salida del lecho de catalizador.

45 La elección de la temperatura de funcionamiento viene determinada en tal caso, al igual que las velocidades espaciales elegidas, por el grado de degradación deseado de N_2O .

50 Preferiblemente, la elección de temperatura, flujo en volumen y cantidad de catalizador tienen lugar en el primer lecho de catalizador de modo que allí se descomponen a lo sumo el 90%, preferiblemente a lo sumo el 80% y, de manera muy particularmente preferida, a lo sumo el 70% del N_2O existente al comienzo del primer lecho de catalizador.

55 Preferiblemente, la elección de temperatura, flujo en volumen y cantidad de catalizador tiene lugar en el segundo lecho de catalizador de modo que allí tiene lugar una degradación adicional del contenido en N_2O del gas en al menos un 30% referido al contenido en N_2O en la entrada del segundo lecho de catalizador.

60 El procedimiento llevado a cabo preferiblemente en el dispositivo de acuerdo con la invención se lleva a cabo a una presión elevada de al menos 2 bar, preferiblemente de al menos 3 bar, de manera muy particularmente preferida de 4 a 25 bar. La alimentación del agente reductor entre el primer y el segundo lechos de catalizador, es decir, detrás

del primer y delante del segundo lecho de catalizador, tiene lugar mediante un dispositivo adecuado tal como, p. ej., una correspondiente válvula de presión o toberas correspondientemente equipadas.

5 En la primera zona de reacción se prefiere, en general, una concentración de agua relativamente baja, ya que un contenido muy elevado de agua haría necesarias temperaturas de funcionamiento elevadas (p. ej. > 500°C). Esta concentración podría rebasar, en función del tipo de zeolita empleado y del tiempo de funcionamiento, los límites de estabilidad hidrotérmicos del catalizador. No obstante, en este caso el contenido en NO_x juega un papel decisivo, ya que éste puede eliminar la desactivación por parte del agua.

10 Para la reducción de NO_x en la segunda zona de reacción, un elevado contenido en agua juega un papel secundario, ya que aquí se alcanzan elevadas tasas de degradación de NO_x a temperaturas relativamente bajas.

15 El agente reductor se añade en una cantidad como la que se requiere para la reducción del NO_x. Por ello se entiende en el marco de esta descripción aquella cantidad de agente reductor que es necesaria con el fin de reducir por completo o hasta la concentración final deseada la porción del NO_x en la mezcla gaseosa, sin que tenga lugar una reducción notable del N₂O.

20 En calidad de agentes reductores en el sentido de la invención pueden emplearse aquellas sustancias que presentan una elevada actividad y selectividad para la reducción de NO₂ y cuya selectividad y actividad bajo las condiciones de reacción elegidas son mayores que para la posible reducción de N₂O.

25 Como agentes reductores en el sentido de la invención se pueden emplear, por ejemplo, hidrocarburos, hidrógeno, monóxido de carbono, amoníaco o sus mezclas tales como, p. ej., gas de síntesis. Se prefiere particularmente amoníaco o sustancias que liberan amoníaco al ser incorporadas tales como urea o carbamato de amonio.

La cantidad añadida de agente reductor no debe en este caso ser notoriamente mayor que la necesaria en las condiciones de reacción elegidas para la reducción de NO_x.

30 En el caso de amoníaco en calidad de agente reductor se utiliza, en función del grado de degradación deseado del contenido en NO_x hasta como máximo 1,2, preferiblemente 1,0 a 1,2 porciones molares de amoníaco, referidas a una porción molar de NO_x. Si se desea un grado de degradación menor de NO_x, entonces la cantidad de porciones molares de amoníaco asciende como máximo a 1,2*y, referido a una porción molar de NO_x; en tal caso y es la porción porcentual del NO_x que debe ser consumido en la reducción.

35 En el caso de la elección de catalizadores y condiciones del procedimiento adecuados, el NH₃ añadido no actúa como agente reductor para N₂O, sino que reduce de forma selectiva el NO_x contenido en el gas de escape.

40 El procedimiento llevado a cabo preferiblemente en el dispositivo de acuerdo con la invención posibilita, por consiguiente, llevar a cabo la eliminación de N₂O y de NO_x a una temperatura de funcionamiento baja con un escaso consumo de agente reductor gaseoso tal como NH₃, lo cual no era hasta ahora posible con los procedimientos descritos en el estado conocido de la técnica.

Esto es particularmente ventajoso cuando se han de eliminar grandes cantidades de N₂O.

45 También el modo de incorporación del agente reductor gaseoso en la corriente de gas a tratar se puede configurar libremente en el sentido de la invención, siempre que dicha incorporación tenga lugar en la dirección de flujo delante del segundo lecho de catalizador. Puede tener lugar, por ejemplo, en la tubería de entrada delante del recipiente para el segundo lecho de catalizador o directamente delante del lecho de catalizador. El agente reductor puede incorporarse en forma de un gas o también de un líquido o disolución acuosa que se evapora en la corriente de gas a tratar.

50 Catalizadores utilizados de acuerdo con la invención contienen esencialmente de preferencia > 50% en peso, en particular > 70% en peso de una o varias zeolitas cargadas con hierro. Así, por ejemplo, en el catalizador utilizado de acuerdo con la invención puede estar presente, junto a una zeolita Fe-ZSM-5, otra zeolita con contenido en hierro tal como, p. ej., una zeolita con contenido en hierro del tipo MFI o FER.

Además de ello, el catalizador utilizado de acuerdo con la invención puede contener otros aditivos conocidos por el experto en la materia tales como, p. ej., aglutinantes.

60 Catalizadores utilizados de acuerdo con la invención se basan preferiblemente en zeolitas en las que se incorporó hierro mediante un intercambio de iones con cuerpos sólidos. Habitualmente, para ello se parte de zeolitas de amonio adquiribles en el comercio (p. ej. NH₄- ZSM-5) y las correspondientes sales de hierro (p. ej. FeSO₄ x 7 H₂O) y

éstas se mezclan por vía mecánica de manera intensa entre sí en un molino de bolas a la temperatura ambiente (Turek et al.; Appl. Catal. 184 (1999) 249-256; documento EP-A-0 955 080). A estas citas bibliográficas se hace referencia expresa. Los polvos de catalizador obtenidos se calcinan a continuación en un horno de cámara al aire, a temperaturas en el intervalo de 400 a 600°C. Después de la calcinación, las zeolitas con contenido en hierro se lavan intensamente en agua destilada y, después de separar por filtración las zeolitas, se secan. A continuación, las zeolitas con contenido en hierro así obtenidas, se combinan y mezclan con los aglutinantes adecuados y, por ejemplo, se extruden para formar cuerpos de catalizador cilíndricos. En calidad de agentes aglutinantes se adecuan todos los aglutinantes habitualmente utilizados, en este caso los más habituales son silicatos de aluminio tales como, p. ej., caolín.

Conforme a la presente invención, las zeolitas utilizables están cargadas con hierro. El contenido en hierro puede ascender en tal caso, referido a la masa de zeolita, hasta 25%, pero preferiblemente de 0,1 a 10%.

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

En una forma de realización preferida, al menos en el segundo lecho de catalizador se utilizan zeolitas cargadas con hierro, cuya estructura cristalina no presenta poros o bien canales con diámetros cristalográficos mayores que o iguales a 7,0 Ångstrom.

A ellas pertenecen zeolitas cargadas con hierro del tipo MFI, FER y/o MEL, en particular del tipo ZSM-5.

En el procedimiento llevado a cabo en el dispositivo de acuerdo con la invención está incluido también el empleo de zeolitas en las que el aluminio de la red está sustituido parcialmente de modo isomórfico con uno o varios elementos, por ejemplo está reemplazado por uno o varios elementos elegidos de B, Be, Ga, Fe, Cr, V, As, Sb y Bi. Está incluido también el empleo de zeolitas en las que el silicio de la red está sustituido de manera isomórfica por uno o varios elementos, por ejemplo está reemplazado por uno o varios elementos elegidos de Ge, Ti, Zr y Hf.

Datos concretos sobre la constitución o estructura de las zeolitas empleadas de acuerdo con la invención se indican en Atlas of Zeolite Structure Types, Elsevier, 4ª edición revisada, 1996, a la que se hace con ello referencia expresa.

De manera muy particularmente preferida, en el procedimiento llevado a cabo en el dispositivo de acuerdo con la invención pasan a emplearse los catalizadores de zeolita arriba definidos, que han sido tratados con vapor de agua (catalizadores "vaporeados"). Mediante un tratamiento de este tipo, la red de la zeolita se desalumina; este tratamiento es en sí conocido por el experto en la materia. Sorprendentemente, estos catalizadores de zeolita tratados hidrotérmicamente se distinguen en el procedimiento de acuerdo con la invención por una actividad particularmente elevada.

Preferiblemente, se emplean catalizadores de zeolita tratados hidrotérmicamente que han sido cargados con hierro y en los que la relación de aluminio extra de la red a aluminio de la red asciende a al menos 1:2, preferiblemente a 1:2 hasta 20:1.

El contenido en agua del gas de reacción se encuentra preferiblemente en el intervalo de < 25% en volumen, en particular en el intervalo de < 15% en vol. Se ha de preferir, generalmente, un bajo contenido en agua.

Por lo general, se prefiere una concentración de agua relativamente baja, ya que contenidos elevados en agua harían necesarias temperaturas de funcionamiento más elevadas. Esta concentración podría rebasar, en función del tipo de zeolita empleado y del tiempo de funcionamiento, los límites de estabilidad hidrotérmicos del catalizador y, por consiguiente, se ha de adaptar al caso particular en cada caso elegido.

También la presencia de CO₂ así como de otros componentes desactivadores del gas de reacción, que son conocidos por el experto en la materia, deberían minimizarse a ser posible, ya que éstos podrían actuar negativamente sobre la degradación de N₂O.

El procedimiento llevado a cabo preferiblemente en el dispositivo de acuerdo con la invención trabaja también en presencia de O₂, dado que los catalizadores utilizados de acuerdo con la invención presentan correspondientes selectividades que, a temperaturas < 500°C, reprimen una reacción del agente reductor gaseoso tal como NH₃ con O₂.

Todos estos factores de influencia, así como la sollicitación del catalizador elegida, es decir, la velocidad espacial, se han de tener en cuenta en la elección de la temperatura de funcionamiento adecuada de la zona de reacción. El dispositivo de acuerdo con la invención puede pasar a emplearse particularmente en la producción de ácido

nítrico, en gases de escape de centrales eléctricas o en el caso de turbinas de gas. En estos procesos resultan gases de proceso y de escape con contenido en óxido de nitrógeno que pueden ser desintoxicados económicamente con ayuda del dispositivo mostrado en esta memoria. El dispositivo de acuerdo con la invención se emplea convenientemente en el gas residual de la producción de ácido nítrico después de la torre de absorción.

5 La realización de los lechos de catalizador se puede ejecutar libremente en el sentido de la invención. Así, por ejemplo, el catalizador o los catalizadores pueden estar dispuestos en un lecho de catalizador recorrido axialmente, de preferencia, radialmente, que están incorporados en uno o varios recipientes.

10 Objeto de la invención es un dispositivo para reducir el contenido de NO_x y N_2O en gases, en particular en gases del proceso y gases de escape, que comprende:

- A) dos lechos de catalizador conectados uno tras otro que contienen una o varias zeolitas cargadas con hierro, que son recorridos por el gas con contenido en NO_x y N_2O ,
- 15 B) un dispositivo dispuesto entre los lechos de catalizador para la incorporación de un agente reductor gaseoso en la corriente del gas con contenido en NO_x y N_2O , que comprende un mezclador a través del cual es conducido el gas después de recorrer el primer lecho de catalizador, y que comprende una tubería de alimentación para agente reductor que desemboca en el espacio detrás del primer lecho de catalizador y delante o en el mezclador, en donde el gas a purificar es conducido a través del segundo lecho de
- 20 catalizador después de abandonar el mezclador, y en donde
- C) al menos uno de los lechos de catalizador está realizado en forma de un cilindro hueco el cual es recorrido radialmente por el gas con contenido en NO_x y N_2O .

25 En una forma de realización preferida del dispositivo utilizable en el procedimiento de acuerdo con la invención, los dos lechos de catalizador están dispuestos en un recipiente, lo cual reduce claramente los costes del aparato.

De acuerdo con la invención, al menos un lecho de catalizador, preferiblemente los dos lechos de catalizador, son recorridos radialmente por el gas a purificar, lo cual provoca una pérdida de presión claramente disminuida.

30 Los lechos de catalizador recorridos radialmente están realizados, por ejemplo, en forma de cilindros huecos, pero también pueden presentar otras formas. Los lechos de catalizador recorridos radialmente pueden estar dispuestos uno sobre otro, o puede elegirse una combinación de lechos de catalizador recorridos axial y radialmente. En tal caso, mediante superficies de separación incorporadas adecuadamente entre los lechos de catalizador se ha de fijar el recorrido del gas, de manera que primeramente sea recorrido el primer lecho de catalizador y acto seguido el

35 segundo.

En el caso de lechos de catalizador recorridos radialmente, éstos pueden presentarse también en forma de cilindros huecos dispuestos uno dentro de otro de forma concéntrica. También en el caso de esta forma de realización se ha de tener en cuenta que mediante superficies de separación incorporadas de manera adecuada entre los lechos de

40 catalizador, el recorrido del gas se fija de modo que primeramente sea recorrido el primer lecho de catalizador y acto seguido el segundo.

La dirección de flujo del gas puede discurrir en el reactor de esta radial desde dentro hacia fuera o desde fuera hacia dentro.

45

En una forma de realización preferida, dos lechos de catalizador recorridos radialmente se presentan, por ejemplo, en forma de dos cilindros huecos con diferentes dimensiones, siendo la medida externa de uno de los lechos de catalizador menor que la medida interna del otro lecho de catalizador, y los dos lechos de catalizador están dispuestos de forma concéntrica uno con otro, y en donde mediante superficies de separación incorporadas de

50 manera adecuada entre los lechos de catalizador se fija el recorrido del gas de modo que primeramente sea recorrido el primer lecho de catalizador y acto seguido el segundo.

En el dispositivo de acuerdo con la invención, el gas, después de recorrer el primer lecho de catalizador, es conducido a un mezclador que está dispuesto preferiblemente en el centro del dispositivo.

55

El mezclador sirve para la distribución íntima del agente reductor en la corriente gaseosa. El mezclador se puede configurar de modo libre, por ejemplo en forma de un mezclador estático con correspondientes estructuras internas o como mezclador dinámico. También la forma más sencilla de un tubo recorrido preferiblemente de manera turbulenta se ha de considerar como mezclador en el sentido de la invención.

60

Las Figuras 1 a 6 describen formas de realización preferidas del dispositivo de acuerdo con la invención en corte longitudinal.

La Figura 1 representa un dispositivo de acuerdo con la invención con una entrada (1) de gas y una salida (2) de gas. En el espacio interno superior, orientado hacia la entrada (1) de gas, está dispuesto el primer lecho de catalizador en forma de un cilindro hueco (4), y se encuentra sobre un tabique que divide en dos mitades al recinto del dispositivo. Además, la superficie lateral superior del cilindro hueco (4) está cerrada por un tabique. El gas a purificar fluye a través de la entrada (1) de 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 fluye al mezclador (6), en cuyo lado de entrada desemboca una tubería de entrada (3) para el agente reductor. El mezclador (6) es conducido a través del tabique, y el gas fluye acto seguido a través de la rendija anular de la entrada (9) del segundo lecho de catalizador (5) dispuesto por debajo del primer lecho de catalizador (4) 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) de gas.

La Figura 2 describe una forma de realización similar a la de la Figura 1, con la variación de que el primer lecho de catalizador (4) está dispuesto por debajo del segundo lecho de catalizador (5), y de que la entrada (1) de gas y la salida (2) de gas están dispuestas lateralmente en el dispositivo. Los restantes símbolos de referencia tienen el significado recogido en la descripción de la Figura 1.

La Figura 3 representa otra forma de realización del dispositivo de acuerdo con la invención con una entrada (1) de gas y una salida (2) de gas. El primer lecho de catalizador (4) y el segundo lecho de catalizador (5) están configurados aquí en forma de dos cilindros huecos dispuestos uno dentro de otro de forma concéntrica. El primer lecho de catalizador (4) se encuentra por fuera de un tabique (11) concéntrico que cierra la superficie lateral inferior del lecho de catalizador (4), las rendijas anulares (7) y (8) así como el espacio interno del dispositivo y la superficie lateral superior del segundo lecho de catalizador (5). El gas a purificar penetra a través de la entrada (1) de gas en el dispositivo, recorre el primer lecho de catalizador de la rendija anular de la entrada (7) radialmente desde fuera hacia dentro de la rendija anular de la salida (8). Desde allí fluye al mezclador (6), en cuyo lado de entrada desemboca una tubería de entrada (3) para el agente reductor. El mezclador (6) desemboca en el espacio interno del segundo lecho de catalizador (5), el cual está cerrado hacia abajo por un tabique. El gas fluye acto seguido 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) de gas.

La Figura 4 describe una forma de realización similar a la de la Figura 3, con la variación 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 restantes símbolos de referencia tienen el significado recogido en la descripción de la Figura 3.

La Figura 5 describe una forma de realización en la que están previstos un lecho de catalizador recorrido axialmente y un lecho de catalizador recorrido radialmente. El gas fluye por encima de la entrada (1) de gas axialmente a través del primer lecho de catalizador (4) y dentro del mezclador (6). En el dispositivo se encuentra un tabique que divide en dos mitades al recinto del dispositivo. En el lado de entrada del mezclador (6) desemboca una tubería de entrada (3) para el agente reductor. Desde el mezclador (6) el gas fluye en la rendija anular de la entrada (9) del segundo lecho de catalizador (5) y a través de éste, radialmente a la rendija anular de la salida (10). De allí, el gas purificado abandona el dispositivo a través de la salida (2) de gas.

La Figura 6 describe una forma de realización similar a la Figura 5, con la variación de que el primer lecho de catalizador (4) es recorrido radialmente, y el segundo lecho de catalizador (5) es recorrido axialmente. Los restantes símbolos de referencia tienen el significado recogido en la descripción de la Figura 3.

Un procedimiento que pasa preferiblemente a emplearse en el dispositivo de acuerdo con la invención se explica mediante el siguiente ejemplo.

En calidad de catalizador se empleó una zeolita cargada con hierro del tipo ZSM-5. La fabricación del catalizador de Fe-ZSM-5 tuvo lugar mediante intercambio de iones con cuerpos sólidos partiendo de una zeolita comercialmente disponible en forma de amonio (ALSI-PENTA, SM27). Datos detallados para la preparación pueden tomarse 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_2O " en Appl. Catal. 184 (1999) 249-256.

Los polvos de catalizador se calcinaron al aire durante 6 h a 823K, se lavaron y se secaron durante una noche a 383K. Después de la adición de correspondientes aglutinantes tuvo lugar la extrusión para formar cuerpos de catalizador cilíndricos.

Como dispositivo para reducir el contenido en NO_x y N_2O pasaron a emplearse dos reactores tubulares conectados uno tras otro, que en cada caso estaban cargados con una cantidad del catalizador anterior tal que, referido a la

corriente de gas que penetra, resultaba una velocidad espacial en cada caso de 15.000 h^{-1} . Entre las dos zonas de reacción tiene lugar la adición de gas NH_3 . La temperatura de funcionamiento de las zonas de reacción se ajustó mediante calentamiento. El análisis de las corrientes de gas que penetran y salen de los reactores tuvo lugar con ayuda de un analizador de gas FTIR.

5 En el caso de concentraciones de entrada de 1.500 ppm de N_2O , 350 ppm de NO_x , 3.000 ppm de H_2O y 1,2% en vol de O_2 en N_2 y de una adición intermedia de NH_3 se obtuvieron, a una temperatura de funcionamiento unitaria de 425°C y una presión de funcionamiento de 6,5 bar, los resultados de conversión listados en la siguiente tabla para N_2O , NO_x y NH_3 .

10

Tabla

	Concentración de entrada	Concentración de salida	Conversión
N_2O	1.500 ppm (reactor 1)	540 ppm (reactor 1)	64 %
NO_x (x =1,2)	360 ppm (reactor 2)	80 ppm (reactor 2)	78 %
NH_3	310 ppm ^{*)} (reactor 2)	0 ppm (reactor 2)	100 %
N_2O	540 ppm (reactor 2)	190 ppm (reactor 2)	65 %

^{*)} añadido entre el primer y el segundo reactor

REIVINDICACIONES

1.- Dispositivo para reducir el contenido de NO_x y N₂O en gases, en particular en gases del proceso y gases de escape, que comprende:

- 5 A) dos lechos de catalizador conectados uno tras otro que contienen una o varias zeolitas cargadas con hierro, que son recorridos por el gas con contenido en NO_x y N₂O,
B) un dispositivo dispuesto entre los lechos de catalizador para la incorporación de un agente reductor gaseoso en la corriente del gas con contenido en NO_x y N₂O, que comprende un mezclador a través del cual es conducido el gas después de recorrer el primer lecho de catalizador, y que comprende una tubería de alimentación para agente reductor que desemboca en el espacio detrás del primer lecho de catalizador y
10 delante o en el mezclador, en donde el gas a purificar es conducido a través del segundo lecho de catalizador después de abandonar el mezclador, y en donde
C) al menos uno de los lechos de catalizador está realizado en forma de un cilindro hueco el cual es recorrido radialmente por el gas con contenido en NO_x y N₂O.

15 2.- Dispositivo según la reivindicación 1, caracterizado porque los dos lechos de catalizador están dispuestos en un recipiente.

20 3.- Dispositivo según la reivindicación 1, caracterizado porque los dos lechos de catalizador son recorridos radialmente por gas con contenido en NO_x y N₂O.

25 4.- Dispositivo según la reivindicación 1, caracterizado porque dos lechos de catalizador recorridos radialmente están dispuestos uno sobre otro, o porque se presenta una combinación de lechos de catalizador recorridos axial y radialmente dispuestos uno sobre otro, en donde mediante superficies de separación incorporadas de manera adecuada entre los lechos de catalizador se fija el recorrido del gas de modo que primero es recorrido el primer lecho de catalizador y acto seguido el segundo.

30 5.- Dispositivo según la reivindicación 1, caracterizado porque dos lechos de catalizador recorridos radialmente se presentan con diferentes dimensiones, siendo la medida externa de uno de los lechos de catalizador menor que la medida interna del otro lecho de catalizador, y los dos lechos de catalizador están dispuestos de forma concéntrica uno con otro, y en donde mediante superficies de separación incorporadas de manera adecuada entre los lechos de catalizador se fija el recorrido del gas de modo que primeramente sea recorrido el primer lecho de catalizador y acto seguido el segundo.

35 6.- Dispositivo según la reivindicación 1, caracterizado porque el gas, después de recorrer el primer lecho de catalizador, es conducido en un mezclador dispuesto en el centro del dispositivo.

40 7.- Dispositivo según la reivindicación 1, caracterizado porque el mezclador está configurado como mezclador estático o como mezclador dinámico, preferiblemente en forma de un tubo recorrido.

8.- Dispositivo según la reivindicación 1, caracterizado porque en el primer y segundo lechos de catalizador se utiliza el mismo catalizador.

45 9.- Dispositivo según la reivindicación 1, caracterizado porque la o las zeolitas cargadas con hierro son del tipo MFI, BEA, FER, MOR, FAU y/o MEL.

10.- Dispositivo según la reivindicación 9, caracterizado porque la zeolita cargada con hierro es del tipo MFI.

50 11.- Dispositivo según la reivindicación 1, caracterizado porque la zeolita cargada con hierro es una Fe-ZSM-5.

12.- Dispositivo según la reivindicación 1, caracterizado porque en al menos un lecho de catalizador se emplean zeolitas cargadas con hierro que han sido tratadas con vapor de agua.

55 13.- Dispositivo según la reivindicación 1, caracterizado porque como catalizadores en al menos un lecho de catalizador se emplean zeolitas cargadas con hierro en las que la relación de aluminio extra de la red a aluminio de la red es de al menos 0,5.

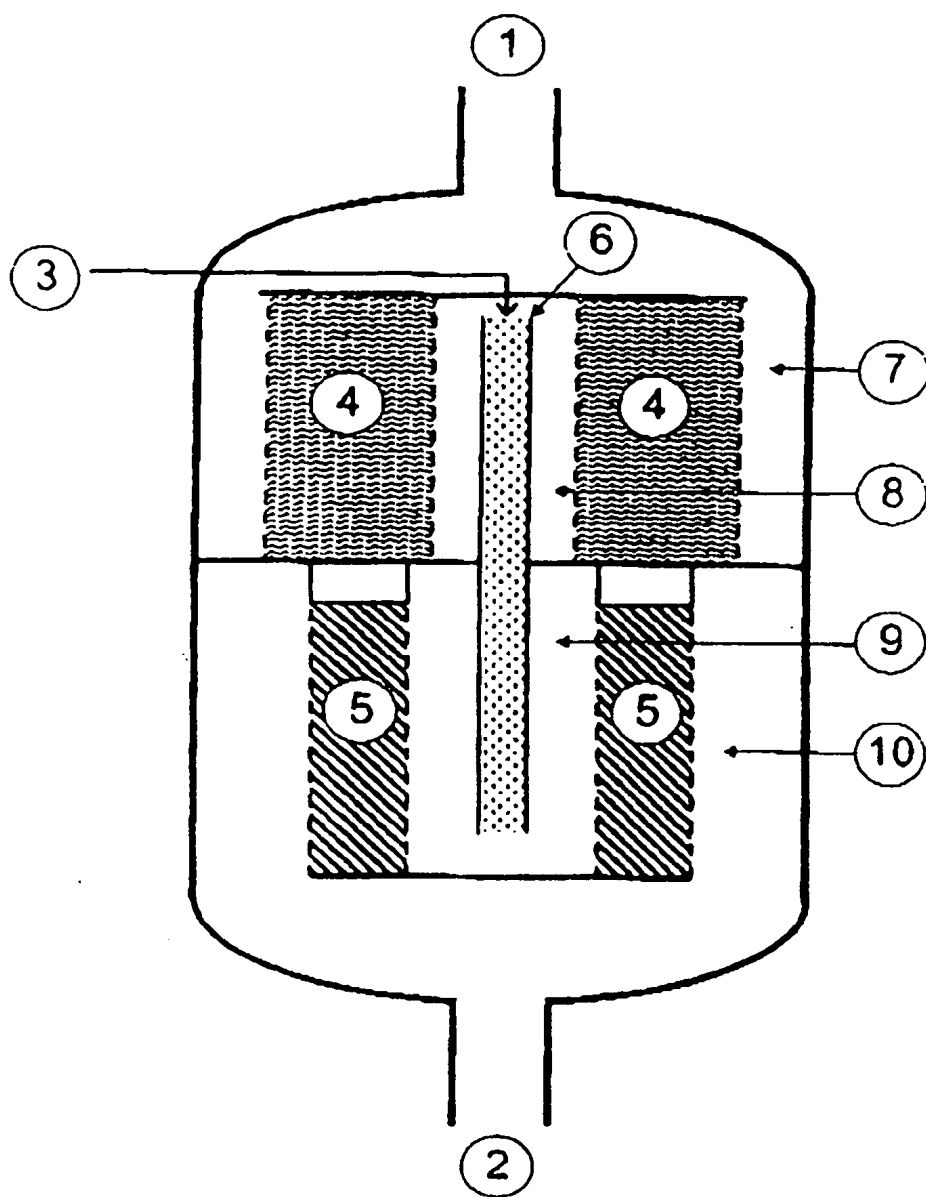


Figura 1

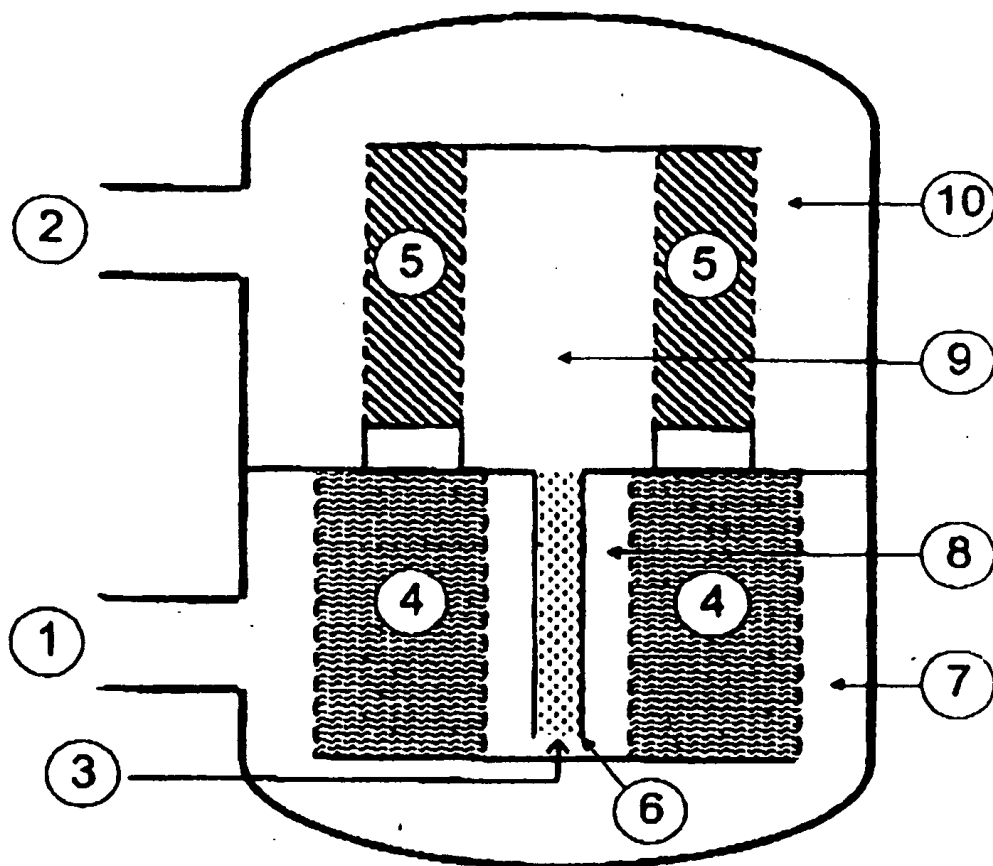


Figura 2

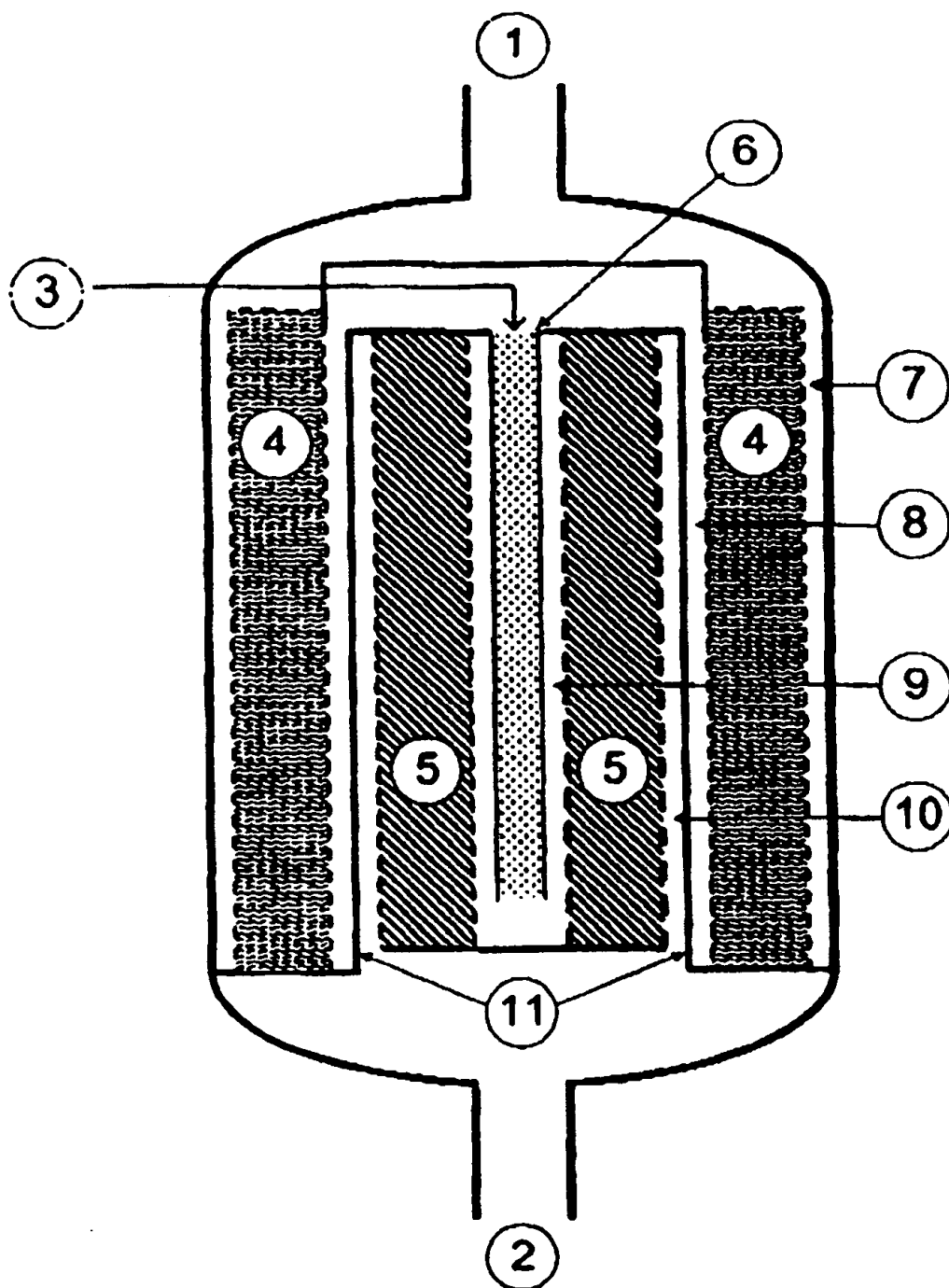


Figura 3

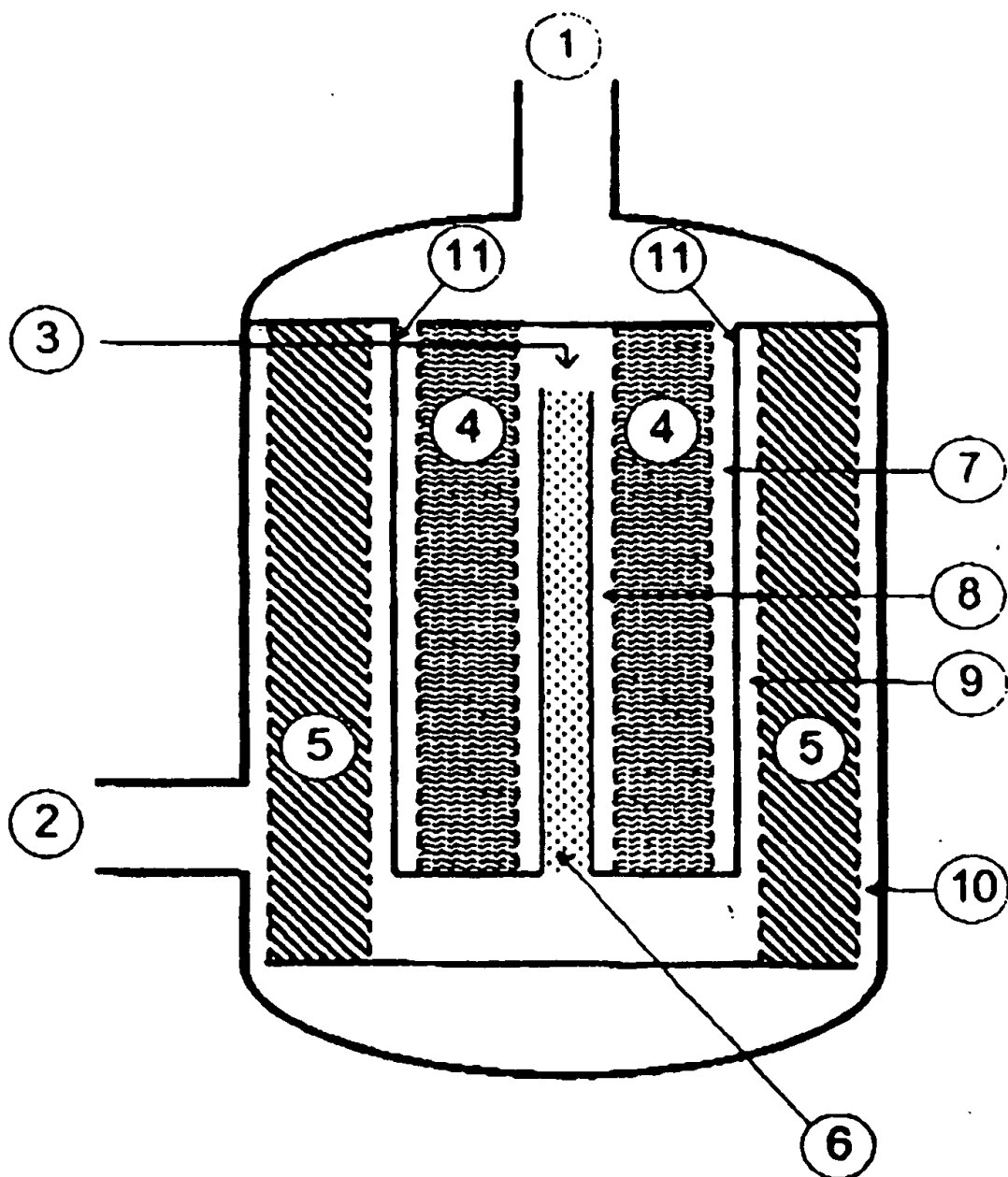


Figura 4

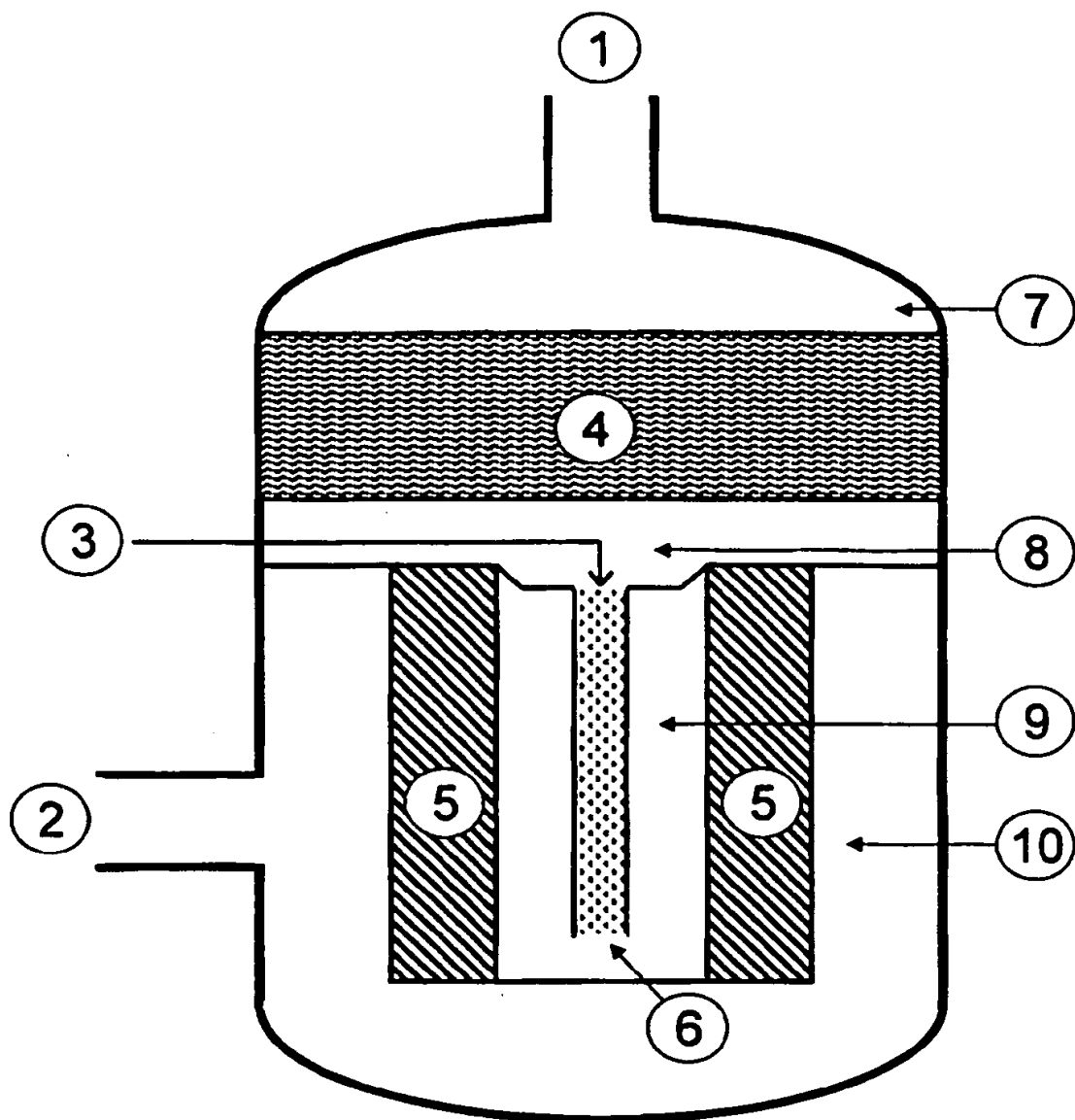


Figura 5

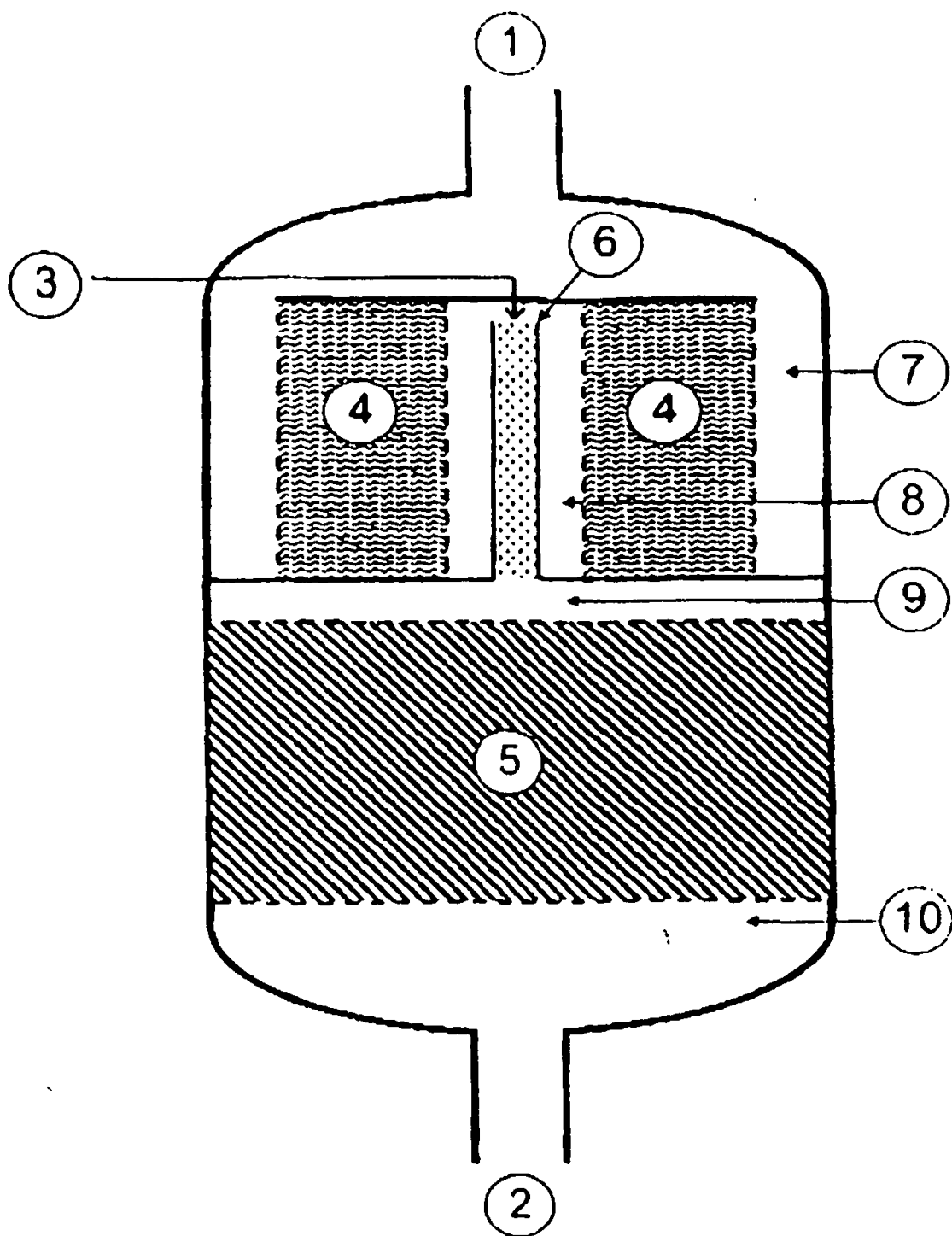


Figura 6