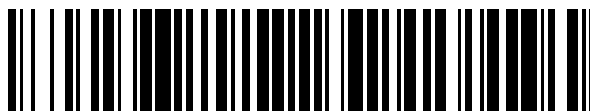


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 448 573**

51 Int. Cl.:

B01D 53/86 (2006.01)

B01J 23/648 (2006.01)

B01J 37/02 (2006.01)

B01J 21/06 (2006.01)

B01J 23/887 (2006.01)

B01J 23/89 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.01.2006 E 06734065 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2014 EP 1874441**

54 Título: **Catalizador de oxidación de amoníaco para dispositivos que funcionan con carbón**

30 Prioridad:

16.02.2005 US 58822

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

14.03.2014

73 Titular/es:

**BASF CORPORATION (100.0%)
100 Campus Drive
Florham Park, NJ 07932, US**

72 Inventor/es:

**TRAN, PASCALINE, H.;
LAPADULA, GERARD, D. y
LIU, XINSHENG**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 448 573 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 de oxidación de amoníaco para dispositivos que funcionan con carbón

Campo de la invención

5 La presente invención está dirigida hacia un proceso que elimina por oxidación catalítica el exceso de gas amoníaco (NH_3) que los gases efluentes que han sido sometidos a reducción catalítica selectiva (SCR) de óxidos de nitrógeno (NO_x) por inyección de amoníaco. La invención se relaciona adicionalmente con métodos para la eliminación de amoníaco residual de los gases efluentes antes de la deposición sobre cenizas volantes.

Antecedentes de la invención

10 Mucha de la energía eléctrica utilizada en hogares y negocios a lo largo del mundo es producida en plantas de generación de energía que queman un combustible fósil (esto es carbón, petróleo o gas) en una caldera. El gas expulsado caliente resultante (alguna vez también denominado "gas efluente") enciende una turbina de gas o hierva agua para producir vapor, el cual enciende una turbina de vapor, y la turbina coopera con un generador para producir potencia eléctrica. La corriente de gas efluente pasa subsecuentemente a través de un calentador de aire, tal como un intercambiador de calor de rueda rotatoria que transfiere el calor del gas efluente a una corriente de aire entrante, la cual después de esto fluye hacia el elemento de combustión. El gas efluente enfriado parcialmente es dirigido desde el precalentador de aire hasta el apilamiento de salida.

15 El gas efluente contiene contaminantes tales como óxido de azufre (SO_x), óxido de nitrógeno (NO_x), monóxido de carbono (CO) y partículas de hollín cuando se utiliza carbón como fuente combustible primaria. La descarga de todos estos contaminantes en la atmósfera está sujeta a regulaciones federales y locales, las cuales restringen grandemente los niveles de estos componentes del gas efluente.

20 Para satisfacer los niveles reducidos de emisiones de NO_x a partir de estaciones de energía, se requiere por regulaciones ambientales, que muchas unidades generadoras de energía eléctrica alimentadas con combustibles fósiles estén equipadas con tecnologías de reducción catalítica selectiva (SCR) o de reducción no catalítica selectiva (SNCR). En las SCR, el método más comúnmente utilizado es inyectar amoníaco o reactivos basados en urea en presencia de un catalizador de óxido de vanadio donde el amoníaco reacciona para reducir los óxidos de nitrógeno. El SCR se logra generalmente a temperaturas más bajas que el SNCR. El sistema SCR opera típicamente a temperaturas de gas efluente que varían entre 300°C y 450°C . La Patente de los Estados Unidos No. 5, 104,629 ilustra un tipo conocido de instalación SCR.

25 En SNCR, el método más comúnmente utilizado es inyectar amoníaco o reactivos basados en urea en el horno superior para reducir los óxidos de nitrógeno sin el uso de un catalizador. El sistema SNCR opera a temperaturas de gas efluente que varían entre 850°C y 1150°C . Las Patentes de los Estados Unidos Nos. 3, 900,554, 4, 208,386 y 4, 325,924 ilustran los tipos conocidos de aplicaciones de SNCR.

La EP 0 694 329 A2 divulga un método para desnitrar un gas de salida incluyendo el uso de un catalizador SCR en combinación con un catalizador de descomposición de amoníaco.

35 La EP 0 686 423 A2, US 4, 179,412 y DE 4020914 A1 se relacionan con catalizadores de oxidación de amoníaco y con métodos para la eliminación de amoníaco a partir de los gases efluentes.

La WO 2005/025724 A1 divulga catalizadores de oxidación de amoníaco en capas. Más específicamente, dicho documento divulga el tratamiento de corrientes de gas de salida a partir de fuentes estacionarias, en donde se mencionan las plantas generadoras de electricidad con combustible de gas natural

40 En plantas de energía alimentadas por carbón, los sistemas de inyección de amoníaco para SCR y sistemas de SCR se instalan típicamente en la región de alta temperatura y alto polvo de la corriente de gas efluente, la cual está típicamente antes de la recolección de cenizas. Un problema común con las tecnologías SCR y SNCR es que algo de amoníaco residual, conocido como amoníaco deslizado, impacta negativamente los componentes corriente abajo y los procesos tales como: contaminación del precalentador de aire, contaminación de cenizas volantes y emisión de gases de amoníaco hacia la atmósfera. El problema de amoníaco deslizado se exagera adicionalmente como resultado del deterioro de la superficie del catalizador de SCR así como en la distribución equivocada de la velocidad del gas efluente, temperatura y concentraciones de amoníaco y NO_x .

45 Un problema adicional con los métodos actuales es que las inyecciones de amoníaco incrementados retirarán más eficientemente los óxidos de nitrógeno, pero luego el exceso de amoníaco dará como resultado un deslizamiento de amoníaco incrementado en el gas efluente. En plantas de energía alimentadas con carbón este exceso de amoníaco puede, además, contaminar las cenizas volantes resultantes basadas en carbón.

Aún en las plantas de energía que se basan en gas natural o petróleo, los efectos ambientales del amoníaco así expulsado son indeseables. La EPA ha emitido una variedad de iniciativas reguladoras que pretenden reducir los NO_x . Se determinó que la combustión de combustibles fósiles es la fuente principal de emisiones de NO_x . Estas regulaciones de control fueron establecidas por la EPA bajo el Título IV de las Enmiendas al Acta de Aire Limpio de 1990 (CAAA90). En julio de 1997 la EPA propuso otro cambio en los nuevos estándares de comportamiento de fuentes y estas revisiones estuvieron basadas en el rendimiento que podría ser obtenido mediante la tecnología SCR.

Como se describió en breve anteriormente, el tratamiento de los gases de salida de las calderas y similares presenta las siguientes desventajas:

- 10 (1) que algo de amoníaco se deja sin retirar en el gas tratado;
- (2) baja rata de descomposición de NO_x ; y
- (3) alto consumo de amoníaco.

Las desventajas (1) y (2) están correlacionadas.

15 Por ejemplo, si el suministro de amoníaco se incrementa con el fin de elevar la rata de descomposición de NO_x , la proporción de amoníaco residual en el gas tratado será alta. Este amoníaco residual puede ser las cantidades que son permitidas por las regulaciones existentes para pasar hacia la atmósfera. Así, la eficiencia en la separación de óxido de nitrógeno de los procesos conocidos está limitada por la cantidad de amoníaco sin reaccionar que puede ser descargada hacia la atmósfera.

20 Además, la variación en la carga del equipo de combustión cambiará la temperatura, en el punto donde se introduce el amoníaco, hasta un valor desviado del rango de temperatura óptimo, y esto a su vez hará disminuir la rata de descomposición, tendiendo a incrementar la proporción de amoníaco residual. Incluso en una proporción pequeña, el amoníaco residual reaccionará rápidamente con el contenido de ácido sulfúrico del gas de salida para producir sulfato ácido de amonio. Este producto se adherirá a la superficie posterior de transferencia de calor en la región de temperatura relativamente baja, por ejemplo, a las superficies de calentamiento del precalentador de aire y partes asociadas de una caldera, produciendo un incremento en la pérdida de presión, deteniendo la operación del equipo de combustión, y atacando los materiales del equipo con su eventual corrosión.

25 Como se describió anteriormente, el amoníaco que se queda sin retirar en el gas de salida tratado provee un obstáculo principal en la forma de la operación práctica. Consecuentemente, hay un límite superior al suministro de amoníaco y naturalmente la rata de descomposición de NO_x es baja. Esto ha sido un problema en la práctica de desnitrificación no catalítica a alta temperatura. Adicionalmente, el amoníaco, el cual se introduce en la región de alta temperatura, sufre una reacción concomitante para descomponerse así mismo, dando como resultado la desventaja (3) del consumo excesivo de amoníaco, o más que el equivalente para la reacción de descomposición de NO_x . Esta tendencia será pronunciada a medida que la cantidad de inyección de amoníaco se incremente en anticipación de una rata de descomposición mejorada. Este ha sido otro factor limitante para la rata de descomposición de NO_x que se pueda alcanzar de manera convencional.

30 Es importante lograr la reacción del amoníaco y el NO_x de una manera eficiente, para una reacción máxima posible tanto del NO_x y del amoníaco. Si la reacción es incompleta, bien sea del NO_x o el amoníaco (o ambos) pueden pasar a través del apilamiento y ser emitidos a la atmósfera. Tanto el NO_x como el amoníaco se clasifican como contaminantes, y su emisión debe mantenerse dentro de límites legales. Adicionalmente, dependiendo de la temperatura en el extremo frío del precalentador de aire, el deslizamiento de amoníaco en exceso puede producir atascamiento del espacio entre los elementos de calentamiento del precalentador de aire adyacentes debido a la formación de sulfato/bisulfato de amonio y/o cenizas volantes aglomeradas. Esto da como resultado una pérdida de presión incrementada del intercambiador de calor, corrosión del aparato y por lo tanto operación inestable durante un periodo prolongado y otras desventajas.

45 Además, muchas plantas de energía alimentadas por carbón disponen de las cenizas volantes recolectadas vendiéndolas a compradores que procesan posteriormente las cenizas volantes para usos comerciales (por ejemplo agregados de bajo peso para mezclas de concreto). Las cenizas volantes producidas en plantas de energía alimentadas por carbón se utilizan comúnmente en aplicaciones en concreto como una mezcla pozolánica y para reemplazo parcial del cemento. Las cenizas volantes consisten de vidrios de aluminosilicatos que reaccionan bajo condiciones altamente alcalinas del concreto y el mortero para formar compuestos cementosos adicionales. Las cenizas volantes son un componente esencial de los concretos de alto rendimiento. Las cenizas volantes contribuyen con muchas características beneficiosas para el concreto incluyendo densidad incrementada y resistencia a largo plazo, permeabilidad disminuida y durabilidad mejorada al ataque químico. También, las cenizas volantes mejoran la manipulación del concreto fresco.

5 Cuando se utilizan cenizas volantes contaminadas con amoníaco en aplicaciones de morteros y concretos basados en cementos Portland, las sales de amonio se disuelven en agua para formar NH_4^+ . Bajo la condición de alto pH ($\text{pH} > 12$) creados por los álcalis del cemento, los cationes amonio (NH_4^+) se convierten en gas amoníaco disuelto (NH_3). El gas amoníaco se libera de la mezcla de mortero o concreto fresco hacia el aire exponiendo a los
 10 trabajadores del concreto. La rata de liberación de gas amoníaco depende de la concentración de amoníaco, intensidad de la mezcla, área superficial expuesta y temperatura ambiente. A la vez que se cree que el gas amoníaco que se libera no tiene un efecto medible sobre la calidad del concreto (resistencia, permeabilidad, etc.), el gas amoníaco puede variar desde moderadamente incómodo a un riesgo potencial para la salud. La nariz humana detecta olores de amoníaco a niveles de 5 a 10 ppm. El umbral OSHA y los límites permisibles están fijados en 25 y
 15 35 ppm para el Promedio Sopesado en Tiempo (TWA) (8 horas) y el Límite de Exposición a Corto Plazo (STEL) (15 minutos), respectivamente. La concentración de gas amoníaco entre 150 y 200 ppm puede crear una incomodidad general. A concentraciones entre 400 y 700 ppm, el gas amoníaco puede producir irritación pronunciada. A 500 ppm, el gas amoníaco es inmediatamente peligroso para la salud. A 2000 ppm, la muerte puede ocurrir en minutos.

15 Diferente a otros límites de exposición de OSHA, no hay estándares o guías reguladoras actuales, de la industria o de ASTM para niveles aceptables de amoníaco en cenizas volantes. Sin embargo, con base en la experiencia de la industria, las cenizas volantes con concentraciones de amoníaco de menos de 100 mg/kg no parecen producir un olor notable en un concreto listo para la mezcla. Dependiendo del sitio y las condiciones del clima, las cenizas volantes con concentraciones de amoníaco que varían entre 100 y 200 mg/kg pueden dar como resultado
 20 ubicaciones de concreto incómodas o no seguras y un ambiente de trabajo desagradable. Cenizas volantes con concentración de amoníaco que excede 200 mg/kg producirán olores inaceptables cuando se utilizan en aplicaciones en concreto listos para la mezcla.

25 Además del riesgo de la exposición humana al gas amoníaco que se libera del concreto produciendo cenizas cargadas con amoníaco, la disposición de las cenizas con carga de amoníaco en tierras y pozos en estaciones de energía que queman carbón también podrían crear riesgos potenciales a los humanos y al ambiente. Los compuestos de sales de amoníaco en las cenizas volantes son extremadamente solubles. Al entrar en contacto con el agua, las sales de amoníaco se lixivian hacia el agua y podrían ser transportadas al agua del suelo y ríos y corrientes cercanos produciendo daños ambientales potenciales tales como contaminación de las aguas subterráneas, mortandad de peces y eutroficación. El amoníaco también podría liberarse al humedecerse las cenizas volantes alcalinas, tales como las generadas a partir de la combustión de carbón subbituminoso occidental. El
 30 acondicionamiento de aguas y la disposición húmeda de cenizas volantes alcalinas expondría a los trabajadores de las plantas de energía al gas amoníaco.

35 La Patente de los Estados Unidos No. 5, 233,934 de Krigmont et al., divulga un método de control para reducir el NO_x en corrientes de gases efluentes utilizando un tratamiento SNCR seguido por un tratamiento SCR. El método de Krigmont et al., trata de maximizar la eliminación de NO_x en el rango de SNCR, sujeto a ciertas restricciones de deslizamiento de amoníaco, e inyectando amoníaco adicional para la etapa de SCR.

La Patente de los Estados Unidos No. 5, 510,092 de Mansour et al., divulga un proceso combinado SNCR/SCR en el cual se emplea SCR para la reducción primaria de NO_x y se inyecta NH_3 en la zona SNCR y solamente cuando el contenido de NO_x del efluente SCR excede un valor máximo de diseño preseleccionado.

40 La solicitud de Patente de Minkara et al., (U.S. 2003/0202927) divulga un proceso para reducir la concentración de amoníaco y las emisiones a partir de plantas alimentadas con carbón y plantas que utilizan otros combustibles hidrocarburos. El proceso en la solicitud de Minkara et al., agrega un catalizador para oxidación de amoníaco, específicamente dióxido de manganeso, corriente abajo del sistema SCR para eliminar el amoníaco deslizado indeseable haciendo reaccionar el amoníaco con el oxígeno residual presente en el gas efluente.

45 Como se discutió anteriormente, para que el SCR de dióxido de nitrógeno con amoníaco trabaje bien y de cómo resultado los valores más bajos de NO_x , es preferible ser capaces de utilizar amoníaco en exceso. Sin embargo, cuando la cantidad de amoníaco utilizado es suficientemente alta para eliminar eficientemente el NO_x a través de SCR, algo del amoníaco en exceso pasará a través del catalizador sin cambios y saldrá como amoníaco deslizado en los gases efluentes creando el problema de un gas reactivo tóxico en los gases de salida. Otro problema principal creado por el exceso de amoníaco que sale en los gases efluentes, particularmente a partir de plantas alimentadas con carbón, es que el amoníaco contamina las cenizas volantes que se pretenden utilizar en mezclas con cemento para hacer concreto. Así, existe necesidad de un método seguro y eficiente para minimizar el deslizamiento de amoníaco corriente abajo a partir del catalizador SCR primario.

Resumen de la invención

55 La presente invención está dirigida a un método para retirar amoníaco en gases efluentes en donde se utiliza amoníaco como un agente de reducción catalítica selectivo con un catalizador primario para reducir óxidos de nitrógeno. El método de esta invención comprende agregar amoníaco a gases efluentes para reducir los óxidos de nitrógeno bajo condiciones de SCR y oxidar cualquier amoníaco que no haya reaccionado con un catalizador

secundario de un metal preciso y vanadio soportado sobre un soporte de óxido metálico para reducir el contenido de amoníaco en el gas efluente, en donde dichos gases efluentes se obtienen de la combustión de carbón. El catalizador secundario de esta invención se coloca corriente abajo del catalizador de SCR primario y reduce las concentraciones de amoníaco y CO en gases efluentes que salen sin oxidación de SO₂.

5 Un aspecto de la presente invención es proveer un proceso comercialmente viable que reduzca la concentración de amoníaco a niveles que no contaminen las cenizas volantes de plantas alimentadas por carbón y reducirá adicionalmente el nivel de emisiones indeseables presente de amoníaco en plantas alimentadas con carbón y plantas que utilizan otros combustibles hidrocarburos.

10 Otro aspecto de la presente invención es proveer oxidación tanto de amoníaco como de monóxido de carbono, a la vez que se mantiene relativamente sin oxidación de dióxido de azufre.

Breve descripción de los dibujos

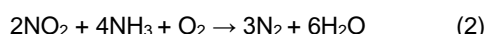
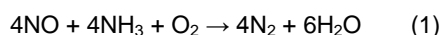
La figura 1 representa un gráfico que compara la selectividad relativa a conversión de amoníaco de diversos catalizadores de óxidos metálicos.

15 La figura 2 representa un gráfico que compara la selectividad con respecto a la conversión de amoníaco utilizando soportes de titanía y alúmina.

La figura 3 representa un gráfico que compara la conversión de amoníaco y CO a diversas temperaturas (° C) utilizando un catalizador secundario de acuerdo con esta invención.

Descripción detallada de la invención

20 Con el fin de reducir las emisiones de óxidos de nitrógeno de gases efluentes y de salida, tales como los expulsados generados por motores de turbina de gas en una planta de energía alimentada con carbón, se agrega amoníaco a la corriente de gas de salida que contiene los óxidos de nitrógeno y la corriente gaseosa se pone en contacto entonces con un catalizador adecuado a temperaturas elevadas con el fin de catalizar la reducción de óxidos de nitrógeno con amoníaco. La reducción de óxidos de nitrógeno con amoníaco para formar nitrógeno y H₂O es catalizada por un catalizador adecuado para dar como resultado preferencialmente la oxidación del amoníaco por el oxígeno, por lo cual el proceso es denominado frecuentemente como reducción catalítica "selectiva" ("SCR") de óxidos de nitrógeno. El SCR de óxidos de nitrógeno puede ser representado por las siguientes reacciones:



30 Los catalizadores empleados en el proceso de SCR deberían ser capaces idealmente de retener buena actividad catalítica bajo condiciones de temperatura alta para el uso, por ejemplo 400° C o superior, bajo condiciones hidrotérmicas y en la presencia de compuestos de azufre. Las condiciones de temperatura alta e hidrotérmicas se encuentran frecuentemente en la práctica, tales como en el tratamiento de salidas de gas de motores de turbina. La presencia de azufre o compuestos de azufre se encuentra frecuentemente en el tratamiento de gases de salida de plantas de energía alimentadas por carbón y de turbinas u otros motores alimentados con combustibles que contienen azufre tales como aceites combustibles y similares.

Teóricamente, sería deseable en el proceso de SCR proveer amoníaco en exceso de la cantidad estequiométrica requerida para reaccionar completamente con los óxidos de nitrógeno presentes, tanto para favorecer la conducción de la reacción hasta la terminación y para ayudar a superar la mezcla inadecuada de amoníaco en la corriente gaseosa. Sin embargo, en la práctica, el exceso significativo de amoníaco sobre la cantidad estequiométrica normalmente no se provee debido a que la descarga de amoníaco sin reaccionar desde el catalizador generaría por sí misma un problema de polución de aire. Tal descarga de amoníaco sin reaccionar puede ocurrir incluso en casos donde el amoníaco está presente solamente en una cantidad estequiométrica o subestequiométrica, como resultado de la reacción incompleta y/o pobre mezcla del amoníaco, en la corriente gaseosa. Los canales de concentración de amoníaco alta se forman en la corriente gaseosa por una mezcla pobre y son de preocupación particular cuando se utilizan catalizadores que comprenden soportes de sustrato monolíticos en forma de panal que comprenden cuerpos refractarios que tienen una pluralidad de caminos de flujo de gas finos paralelos que se extienden a través del mismo porque, a diferencia del caso con lechos de catalizadores en partículas, no hay oportunidad para la mezcla de gases entre los canales.

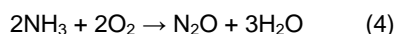
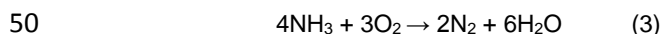
50 Los catalizadores de reducción utilizados son, aparte de los catalizadores de vanadio y dióxido de titanía que contienen óxido de tungsteno, también zeolitas con intercambio de iones tales, por ejemplo, ZSM-5, mordenita y faujasita. Un catalizador de SCR alternativo que puede ser útil es un catalizador de zeolita, tal como se describe en la Patente de Byrne (U.S. 4, 961,917).

Como se indica en la técnica anterior de la Patente de Byrne, la utilización de relaciones altas de sílica a alúmina es conocida por potenciar la resistencia ácida de la zeolita y proveer una resistencia mejorada de la zeolita al envenenamiento con azufre ácido. En general, pueden ser empleadas las relaciones de sílica alúmina en buen exceso del mínimo de 10. Las eficiencias de conversión alta de más del 90% para la reducción de NO_x con amoníaco han sido obtenidas con zeolitas beta promovidas con cobre fresco que tienen relaciones de sílica a alúmina de al menos 20. Las eficiencias de conversión por encima de 75% han sido alcanzadas mediante una zeolita ZSM-5 promovida con cobre fresco que tiene una relación de sílica a alúmina de 46. Sin embargo, las zeolitas USY promovidas con cobre con relaciones de sílica a alúmina de, respectivamente 8 y 30 proveyeron conversiones del 85% y 39% de NO_x, sugiriendo que al menos para la USY, las relaciones de sílica a alúmina deberían ser significativamente inferiores a 30.

Sin embargo, la resistencia al envenenamiento con azufre a corto plazo y la capacidad de sostener un alto nivel de actividad tanto para el proceso SCR como para la oxidación de amoníaco por oxígeno se ha encontrado que es provista por zeolitas que también exhiben tamaños de poro suficientemente grandes para permitir el movimiento adecuado de las moléculas reactivas de NO y NH₃ hacia adentro, y las moléculas de producto N₂ y H₂O hacia afuera, del sistema de poros en presencia de moléculas de óxido de azufre resultantes del envenenamiento con azufre a corto plazo, y/o depósitos de sulfato resultantes de envenenamiento con azufre a largo plazo. El sistema de poros de tamaño adecuado está interconectado en todas las tres dimensiones cristalográficas. Tal como es bien conocido para los experimentados en la tecnología de las zeolitas, la estructura cristalina de las zeolitas exhibe una estructura de poros compleja que tiene más o menos conexiones e intersecciones recurrentes regularmente y similares. Los poros que tienen una característica particular, tales como un diámetro de dimensiones dadas o una configuración en secciones transversales, se conocen como unidimensionales y estos poros no se intersecan con otros poros similares. Si los poros se intersecan solamente dentro de un plano dado con otros poros similares, los poros de esa característica se denominan como interconectados en dos dimensiones (cristalográficas). Si los poros se intersecan con otros poros que yacen tanto en el mismo plano como en otros planos, tales poros similares se denominan como interconectados en tres dimensiones, esto es, "tridimensionales". Se ha encontrado que las zeolitas que son altamente resistentes al envenenamiento con sulfato y proveen buena actividad tanto para los procesos SCR como para la oxidación de amoníaco con oxígeno, y que retienen buena actividad incluso cuando están sometidos a altas temperaturas, condiciones hidrotérmicas y envenenamiento con sulfato, son zeolitas que tienen poros que exhiben un diámetro de poro de al menos 7 Angstroms y están interconectados en tres dimensiones. La Patente de Byrne divulga que la interconexión de los poros de al menos 7 Angstroms de diámetro en tres dimensiones provee una buena movilidad de las moléculas de sulfato a través de la estructura de zeolita, permitiendo por lo tanto que las moléculas de sulfato sean liberadas desde el catalizador para liberar un gran número de sitios adsorbentes disponibles para las moléculas reactivas de NO_x y NH₃ y las moléculas reactivas de NH₃ y O₂. Cualquier zeolita que satisfaga los criterios antes citados es adecuada para el uso en la práctica de la presente invención; zeolitas específicas que satisfacen estos criterios son zeolitas USY, Beta y ZSM-20. Otras zeolitas también pueden satisfacer los criterios antes mencionados.

El catalizador de SCR primario puede ser cualquier forma de catalizador conocido en la industria que reduzca los óxidos de nitrógeno. Para el propósito de la reducción de óxido de nitrógeno, se prefiere tener un catalizador homogéneo extrudido. Una tal realización es un catalizador en forma de panal homogéneo extrudido que contiene una mezcla de vanadia y titanía, y opcionalmente, tungsteno. Tales catalizadores son bien conocidos dentro de la industria y proveen valores de amoníaco deslizado desde aproximadamente 5 ppm hasta aproximadamente 10 ppm. También pueden utilizarse panales o placas recubiertas con catalizador.

La presente invención incorpora un catalizador de oxidación de amoníaco secundario que se localiza corriente abajo del catalizador de SCR primario. De esta manera, el amoníaco deslizado que pasa a través del catalizador de SCR será oxidado a medida que el amoníaco pase a través del catalizador secundario. El catalizador secundario debe poseer varias características beneficiosas, que incluyen; reducir el amoníaco deslizado a niveles inferiores (2 ppm o menos) bajo condiciones de gas efluente que tienen cantidades muy bajas de oxígeno (aproximadamente 2%) niveles de reducción de CO y mantener sustancialmente los niveles de SO₂. La oxidación de amoníaco ocurre mediante las siguientes reacciones:



La invención divulgada aquí agrega un catalizador secundario altamente eficiente, un catalizador de oxidación del amoníaco, corriente abajo del sistema de SCR para retirar el amoníaco deslizado indeseable haciéndolo reaccionar con el oxígeno residual presente en el gas efluente. Sorprendentemente, se ha encontrado que ciertos catalizadores secundarios pueden ser utilizados para este propósito incluso aunque sean solamente cantidades pequeñas de oxígeno residual en el gas efluente. A temperaturas que varían desde aproximadamente 300 hasta 450° C, pueden alcanzarse una alta conversión del amoníaco a la vez que se producen solamente bajos niveles de NO_x.

Las corrientes de gas de salida que pueden ser tratadas de acuerdo con esta invención frecuentemente contienen de manera inherente cantidades sustanciales de oxígeno. Por ejemplo, un gas de salida típico de un motor de turbina contiene de aproximadamente 2 a 15% en volumen de oxígeno y de aproximadamente 20 a 500% en volumen de partes por millón de óxidos de nitrógeno, comprendiendo estos últimos normalmente una mezcla de NO y NO₂. Usualmente, hay oxígeno suficiente presente en la corriente gaseosa para oxidar amoníaco residual, incluso cuando se emplea un exceso sobre la cantidad estequiométrica de amoníaco requerida para reducir todos los óxidos de nitrógeno presentes. Sin embargo, en casos donde se utiliza un exceso muy grande sobre la cantidad estequiométrica de amoníaco, o donde la corriente gaseosa que se va a tratar carece o tiene un contenido bajo de oxígeno, puede introducirse cualquier gas que contenga oxígeno, usualmente aire entre la primera zona de catalizador y la segunda zona de catalizador, con el fin de asegurar que hay presente el oxígeno adecuado en la segunda zona de catalizador para la oxidación del amoníaco residual o de exceso.

Se desea que el catalizador de oxidación de amoníaco secundario colocado corriente abajo del catalizador de SRC tenga los siguientes criterios:

- (a) un material capaz de oxidar amoníaco a temperaturas, concentración de oxígeno y ratas de flujo del gas efluente;
- (b) un material capaz de funcionar en la presencia de óxidos de azufre y nitrógeno;
- (c) un material que producirá mínimos óxidos de nitrógeno mediante reacciones colaterales de oxidación del amoníaco;
- (d) un material que incrementará la reducción de NO_x de tal forma que los niveles de salida de amoníaco serán de 2 ppm o menos;
- (e) un material que reducirá los niveles de CO; y
- (f) un material que mantendrá los niveles de SO₂.

El catalizador secundario está localizado corriente abajo del catalizador de SCR que es responsable de reducir los óxidos de nitrógeno. El catalizador secundario de esta invención comprende un metal precioso y vanadia soportados sobre un soporte de óxido metálico. La titania es el soporte de óxido metálico preferido, aunque pueden utilizarse otros óxidos metálicos como soporte, incluyendo alúmina, sílica, alúmina-sílica, zirconia, óxido de magnesio, óxido de hafnio, óxido de lantano, etc. Los datos experimentales, tales como los representados en la figura 2, han mostrado que la titania es más activa que la alúmina para la conversión de amoníaco en nitrógeno. La titania parece crear menos óxidos de nitrógeno que el sustrato de alúmina.

Pueden utilizarse metales preciosos tales como platino, paladio, rodio u oro. El platino se ha encontrado ser el más activo de los metales preciosos, y por lo tanto se prefiere el platino. El metal precioso puede ser incorporado sobre el sustrato de titania dispersando un compuesto y/o complejo de uno o más metales preciosos sobre el material de soporte en volumen de titania. Tal como se utiliza aquí, el término "compuesto" significa cualquier sal, complejo o similares de un componente catalíticamente activo (o "componente catalítico") el cual, por calcinación o por uso del catalizador, se descompone o de alguna otra manera se convierte en una forma catalíticamente activa, la cual es frecuentemente, pero no necesariamente, un óxido. Los compuestos o complejos de uno o más compuestos catalíticos metálicos preciosos pueden ser disueltos o suspendidos en cualquier líquido que humedezca o impregne el material de soporte, el cual no reaccione adversamente con otros componentes del material catalítico y que sea capaz de ser retirado del catalizador por volatilización o descomposición por calentamiento y/o la aplicación de un vacío. En general, tanto desde el punto de vista de economía como de aspectos ambientales, las soluciones acuosas de compuestos solubles de complejos son las preferidas. Por ejemplo, compuestos de metales del grupo del platino solubles en agua adecuados son ácido cloroplatínico, hidróxido de platino solubilizado con amina, cloruro de rodio, nitrato de rodio, cloruro de rodio hexaamina, nitrato de paladio o cloruro de paladio, etc. El líquido que contiene el compuesto es impregnado en los poros de las partículas de titania de soporte en volumen del catalizador y el material impregnado es secado y preferiblemente calcinado para retirar el líquido y enlazar el metal del grupo platino en el material de soporte. En algunos casos, la terminación de la eliminación del líquido (el cual puede estar presente, por ejemplo, como agua de cristalización) puede no ocurrir hasta que el catalizador sea colocado en uso y sometido al gas de salida a alta temperatura. Durante la etapa de calcinación, o al menos durante la fase inicial de uso del catalizador, tales compuestos son convertidos en una forma catalíticamente activa del metal del grupo del platino o un compuesto del mismo. Puede abordarse una metodología análoga para incorporar el componente de vanadio en el material de soporte de titania. Por ejemplo, las sales de vanadio, tales como oxalato de vanadio son bien conocidas y pueden ser utilizadas para incorporar vanadio sobre el soporte de titania. Adicionalmente, cualquier soporte de óxido metálico puede usarse en sustitución del material de soporte de titania.

Típicamente, el catalizador secundario en la forma del metal precioso/vanadia o titania se aplica sobre un sustrato. La estructura del sustrato para el catalizador secundario, así como para el catalizador primario, puede ser de cualquier forma conocida en la técnica. Típicamente, el sustrato comprende un miembro foraminoso, frecuentemente denominado como un soporte de sustrato de "panal", que comprende uno o más cuerpos

refractarios que tienen una pluralidad de pasos de flujo de gas paralelos finos, que se extienden a través del mismo. Tales soportes de sustrato son bien conocidos en la técnica y pueden ser hechos de cualquier material adecuado tal como cerámica o metal. Se prefieren panales de cordierita. Tales panales pueden contener desde aproximadamente 11 a 64 celdas individuales, siendo preferidas 64 celdas.

- 5 El catalizador secundario puede estar en la forma de una partícula o un recubrimiento sobre una estructura cerámica o metálica, tal como la estructura de panal mencionada anteriormente. Los catalizadores de la presente invención también pueden ser provistos en la forma de extrudidos, pellas, tabletas o partículas de cualquier otra forma adecuada, para uso como catalizador de lecho empacado de partículas, o como piezas conformadas tales como placas, abrazaderas, tubos o similares.
- 10 Se conoce una variedad de métodos de deposición en la técnica para depositar el catalizador sobre un sustrato foraminoso. Los métodos para depositar el catalizador sobre el sustrato foraminoso incluyen, por ejemplo, disponer el catalizador en un vehículo líquido para formar una pasta y humidificar el sustrato foraminoso con la pasta sumergiendo el sustrato en la pasta, asperjando la pasta sobre el sustrato, etc. Los componentes catalíticos de metal precioso y vanadia sobre titania están presentes típicamente en cantidades que van de 0.06 a 0.15 g/cm³ (1.0 g a 2.5 g/pulgada³) con respecto al sustrato, tal como el sustrato en panal. La cantidad de metal precioso generalmente varía desde aproximadamente 0.1 a 2.0% en peso con respecto al soporte de óxido metálico, tal como titania. Cantidades preferidas del metal precioso variarán de 0.7 a 1.5% en peso. La vanadia estará generalmente en cantidades desde aproximadamente 1.0 a 10% en peso del soporte de óxido metálico.

Ejemplo 1

- 20 En este ejemplo, se prepararon catalizadores de muestra que comprenden diversos óxidos metálicos impregnados sobre un soporte de titania de área superficial de aproximadamente 90 m²/g. Los óxidos metálicos fueron V₂O₅, MnO, CuO, ZnO y MoO₃.

La preparación de los catalizadores de vanadia/titania se ejecutó como sigue:

1. Una solución de oxalato de vanadilo al 13% en peso fue diluida adicionalmente con 7.28 g de agua
- 25 2. Se impregnaron 193.7 g de titania de Millenium con 142.86 g de la solución de oxalato de vanadilo.
3. El polvo de titania impregnado fue secado y calcinado a 400° C durante 2 horas.

Todos los demás catalizadores de óxido metálico fueron preparados con el mismo procedimiento anterior. La Tabla 1 fija los pesos de los materiales.

Tabla 1

	TiO ₂ (g)	H ₂ O (g)
Tetrahidrato de heptamolibdato de amonio (25.49 g)	193.68	125.37
Heptahidrato de sulfato de zinc (57.11 g)	193.68	106.4
Nitrato de manganeso (80.72 g)	193.68	83.02
Heptahidrato de sulfato de cobre (51.25 g)	193.68	93.77

- 30
- Ejemplo 2**
- En este ejemplo, se prepararon catalizadores que comprenden metales preciosos sobre titania y metales preciosos sobre alúmina.
- 35 El soporte de titania utilizado aquí fue el del ejemplo 1. El soporte de alúmina comprendía SBA 150 de Alcoa. El soporte de alúmina tenía un área superficial de aproximadamente 150 m²/g.

1.89 g de una solución al 18.2% de Pt "A" (Dihidrógeno hexahidroxiplatinato (IV) disuelto en monoetanolamina) fueron diluidos con 111.34 g de agua. Se impregnaron 205.84 g de titania con la solución de Pt. El polvo fue secado entonces y calcinado a 400° C durante 2 horas. Los otros catalizadores fueron preparados de la misma manera. La cantidad de materiales utilizados se presentan en la Tabla 2 a continuación.

Tabla 2

	TiO ₂ (g)	H ₂ O (g)
Pt "A" (1.87 g)	205.84	111.34
Nitrato de paladio (1.75 g)	205.84	111.46
Nitrato de rodio (1.75 g)	205.84	112.24
	Alúmina (g)	H ₂ O (g)
Pt "A" (1.87 g)	201.68	109.06
Nitrato de paladio (1.75 g)	201.68	109.17
Nitrato de rodio (3.35 g)	210.17	112.24

Ejemplo 3

5 En este ejemplo se describen las preparaciones de los catalizadores en panel utilizando el polvo de alúmina impregnado PM del ejemplo 2.

Se preparó una pasta en un molino de bolas con 41 g de cada uno de los polvos de alúmina impregnados con PM preparados en el ejemplo 2, y 49 g de agua y 10 g de ácido acético hasta un tamaño de partícula de 10 micrones o menos. Se recubrió entonces un panel de 64 cpsi con la pasta a 0.104 g/cm³ (1.7 g/pulgada³) de carga después de la calcinación. El panel recubierto fue secado entonces y calcinado a 500° C durante 1 hora.

10 Ejemplo 4

Se describen las preparaciones de catalizadores en panel utilizando el polvo de titania impregnado con PM del ejemplo 2.

15 Se preparó una pasta con un molino de bolas con 35 g de cada uno de polvos de titania impregnados con PM preparados en el ejemplo 2 y 65 g de agua hasta un tamaño de partícula de 10 micrones. Se recubrió entonces un panel de 64 cpsi con la pasta a 1.7 g/pulgada³ de carga después de calcinación. El panel fue calcinado a 400° C durante 1 hora.

Ejemplo 5

20 El comportamiento de los catalizadores de panel descritos en los ejemplos 3 y 4 para la conversión del amoníaco fue evaluado con una corriente de gas que contenía 25 ppm de CO, 15 ppm de amoníaco, 15% de oxígeno, 10% de agua y 2.5 ppm de NO_x. La conversión de amoníaco y CO fue registrada entre 300° C a 500° C.

El porcentaje de conversión fue calculado mediante la ecuación 1:

$$\%Conv = [(NH_3\text{entrada}-NH_3\text{salida})/NH_3\text{entrada}]*100 \quad (1)$$

El NH₃ fue medido utilizando el analizador multigas fotoacústico modelo 1312 de Air Tech Instruments. El analizador de NO_x fue el analizador 600HCLD de California Analytical Instruments.

25 La figura 1 ilustra la cantidad de NO_x formada con respecto al porcentaje de conversión de amoníaco utilizando los paneles (ejemplo 4) formados a partir de los polvos del ejemplo 1. A partir de la figura 1, puede verse que el óxido de vanadio, óxido de zinc y óxido de molibdeno fueron muy selectivos para convertir el amoníaco en nitrógeno, puesto que se formó muy poco NO_x. Por otro lado, el óxido de manganeso y los óxidos de cobre fueron más activos con respecto a la conversión de amoníaco, pero un porcentaje más alto de amoníaco fue convertido a NO_x utilizando estos dos catalizadores.

30

La figura 2 representa gráficamente los resultados de la conversión de amoníaco con respecto a la salida de NO_x producida por el direccionamiento de la corriente de gas sobre los paneles respectivos preparados en los ejemplos 3 y 4 a partir de los catalizadores de polvo de rodio producidos en el ejemplo 2. Como puede verse, la actividad de ambos catalizadores fue muy similar. Sin embargo, el catalizador de rodio sobre titania fue sustancialmente más

selectivo convirtiendo el amoníaco en nitrógeno como la conversión más alta, el catalizador de rodia sobre alúmina produjo una cantidad mayor de componentes de NO_x.

Ejemplo 6

5 Un polvo de catalizador de vanadia sobre titania tal como se preparó en el ejemplo 1 fue colocado como recubrimiento sobre un panal tal como se describe en el ejemplo 4. Se impregnaron 0.07 g/l (2 g/pie³) de platino sobre el panal recubierto. El panal tratado con Pt fue probado en cuanto a la conversión de amoníaco a diversas temperaturas. Los resultados de la prueba se muestran en la figura 3. Como se muestra en la figura 3, a medida que la temperatura se incrementó de 300° C a 500° C, la conversión de amoníaco se incrementó desde por encima de 20 hasta justo por encima de 80%, mientras que el monóxido de carbono tenía una rata de conversión a dióxido de carbono desde justo por debajo de 20% a 300° C y por encima de 50% a 450° C. A medida que se incrementó la temperatura, sin embargo, la cantidad de NO_x producida se incrementó significativamente. De acuerdo con lo anterior se desea mantener la temperatura de la oxidación del amoníaco por debajo de 500° C, preferiblemente desde aproximadamente 300 hasta aproximadamente 450° C, y más preferiblemente desde 300 a 400° C.

10

REIVINDICACIONES

1. Un método para retirar amoníaco en gases efluentes, en donde el amoníaco se utiliza como un agente de reducción catalítica selectivo con un catalizador primario para reducir óxidos de nitrógeno, que comprende las etapas de:
 - 5 a. agregar amoníaco a los gases efluentes y reducir los óxidos de nitrógeno en presencia de dicho catalizador primario para producir un gas efluente tratado que tiene un contenido de NO_x menor que dichos gases efluentes y que contiene amoníaco sin reaccionar;
 - b. poner en contacto dicho gas efluente tratado con un catalizador de oxidación de amoníaco secundario para reducir la cantidad de amoníaco, comprendiendo dicho catalizador secundario un metal precioso y vanadio soportados sobre un soporte de óxido metálico;
- 10 en donde dichos gases efluentes son obtenidos a partir de la combustión de carbón.
2. El método de la reivindicación 1, en donde dicho soporte de óxido metálico es titania.
3. El método de la reivindicación 1 o 2, en donde dicho metal precioso es seleccionado del grupo consistente de platino, paladio, rodio y oro.
- 15 4. El método de la reivindicación 3, en donde dicho metal precioso es platino.
5. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde dicho catalizador secundario se aplica sobre un sustrato en la forma de un panal.
6. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde dicho gas efluente tratado es puesto en contacto con el catalizador secundario a temperaturas que van desde aproximadamente 300° C hasta aproximadamente 450° C.
- 20 7. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde se agrega una fuente de oxígeno a dicho gas efluente tratado antes de entrar en contacto con dicho catalizador secundario.
8. El método de la reivindicación 5, en donde dicho catalizador secundario está presente en un rango de aproximadamente 0.06 hasta aproximadamente 0.15 g/cm³ (aproximadamente 1.0 gramos hasta aproximadamente 2.5 gramos por pulgada cúbica) de dicho sustrato.
- 25 9. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde dicho catalizador primario es vanadia, y opcionalmente óxido de tungsteno sobre titania.
10. El método de la reivindicación 9 en donde dicho catalizador primario es un extrudido homogéneo.
11. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde dicho metal precioso está presente en cantidades desde aproximadamente 0.1 a 2.0% en peso con respecto a dicho soporte de óxido metálico.
- 30 12. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde dicha vanadia comprende desde aproximadamente 1.0 a 10% en peso de dicho soporte de óxido metálico.
13. El método de cualquiera de las reivindicaciones 2 a 12, en donde dicho metal precioso está presente en cantidades desde aproximadamente 0.1 a 2.0% en peso de dicha titania.
- 35 14. El método de la reivindicación 13, en donde dicha vanadia está presente en cantidades desde aproximadamente 1.0 a 10% en peso de dicha titania.

Fig. 1

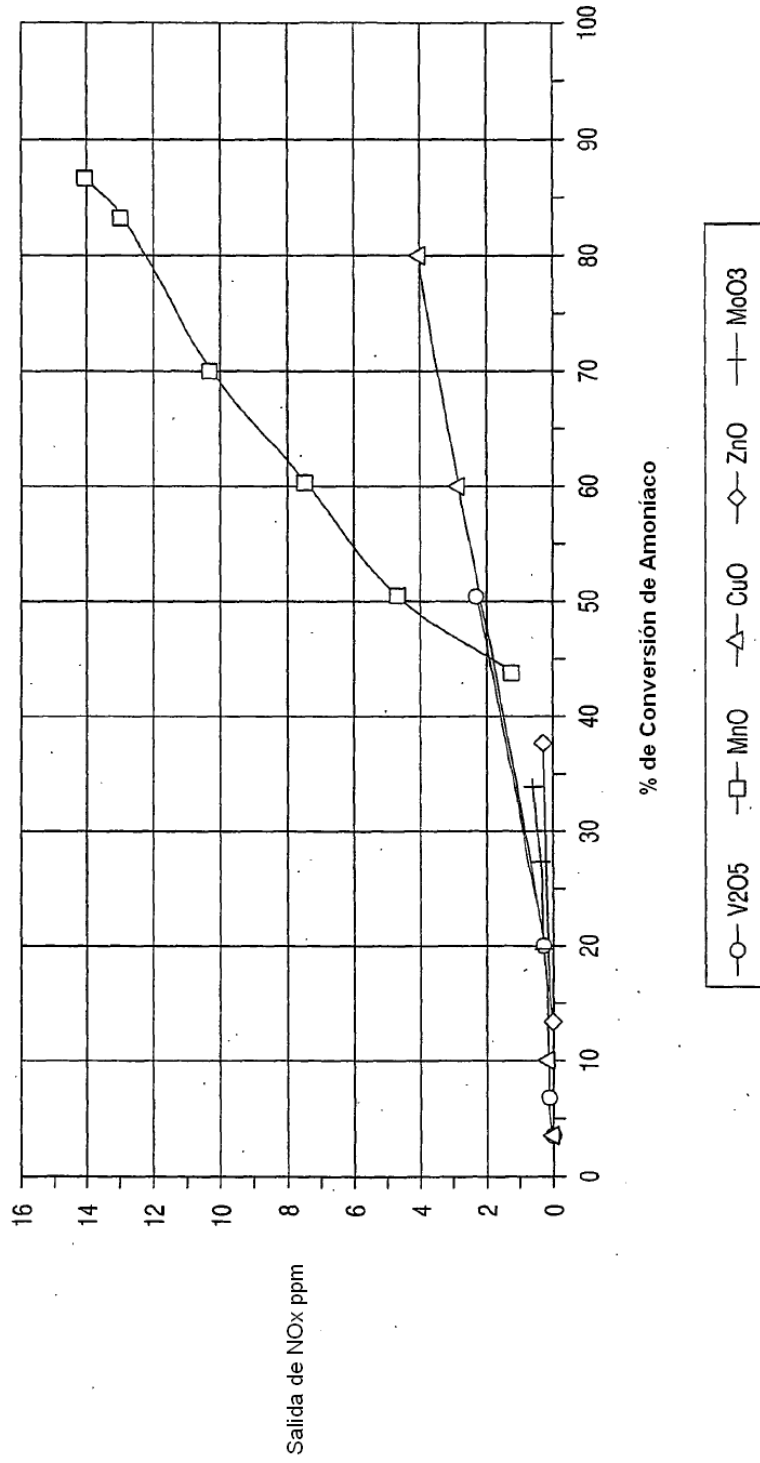


Fig. 2

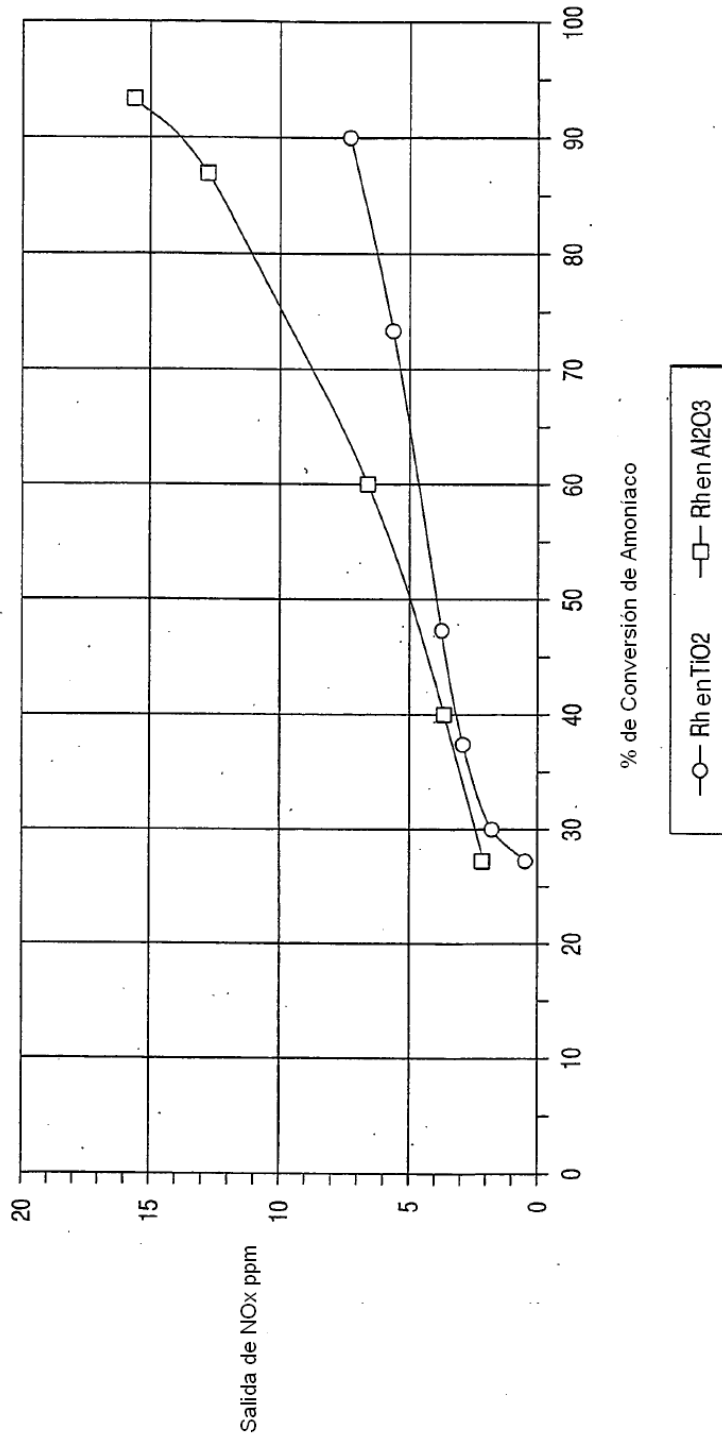


Fig. 3

