

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 530 806**

51 Int. Cl.:

C01B 21/26 (2006.01)

C01B 21/38 (2006.01)

B01D 53/86 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.02.2012 E 12706771 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.11.2014 EP 2678270**

54 Título: **Procedimiento para la eliminación de N₂O y NO_x del proceso para la preparación de ácido nítrico, e instalación adecuada para ello**

30 Prioridad:

21.02.2011 DE 102011011881

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

06.03.2015

73 Titular/es:

**THYSSENKRUPP INDUSTRIAL SOLUTIONS AG
(100.0%)
ThyssenKrupp Allee 1
45143 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**SCHWEFER, MEINHARD;
SIEFERT, ROLF;
FUCHS, JÜRGEN;
RUTHARDT, KLAUS y
GROVES, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 530 806 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

Procedimiento para la eliminación de N_2O y NO_x del proceso para la preparación de ácido nítrico, e instalación adecuada para ello

5 La invención se refiere a un procedimiento para la eliminación de N_2O y NO_x del proceso para la preparación de ácido nítrico, así como a una instalación para llevar a cabo este procedimiento.

10 La preparación de ácido nítrico tiene lugar a escala industrial, por lo general según el proceso de Ostwald, mediante oxidación catalítica de amoníaco (NH_3) en catalizadores de Pt/Rh. En este caso, NH_3 se oxida selectivamente en monóxido de nitrógeno (NO) que luego, en el transcurso del proceso ulterior, se oxida en dióxido de nitrógeno (NO_2), y finalmente se hace reaccionar con agua en una torre de absorción para formar ácido nítrico. Los catalizadores de Pt/Rh están configurados como mallas finas y se extienden en una superficie amplia en un quemador. Las mallas son recorridas por una mezcla gaseosa, típicamente a base de aproximadamente 8-12% en vol. de amoníaco y aire, ajustándose en las mallas, mediante la exotermia de la reacción, una temperatura de aproximadamente 850-950°C.

15 Una panorámica sobre el transcurso de la producción de ácido nítrico y sus distintas variantes de procedimiento se proporciona, por ejemplo, en Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A 17, VCH Weinheim (1991) o también en Winnacker-Küchler, Chemische Technik, Prozesse und Produkte, 5ª edición, tomo 3, Anorganische Grundstoffe, Zwischenprodukte, Chemische Technik, Dittmeyer, R. / Keim, W. / Kreysa, G. / Oberholz, A. (comp.), Wiley-VCH, Weinheim (2005).

Desgraciadamente, sin embargo, la oxidación del NH_3 en NO no es 100% selectiva, sino que, junto al NO deseado, siempre resulta también una determinada proporción de nitrógeno (N_2) y gas hilarante (N_2O).

20 En función de las condiciones de oxidación, es decir, de la presión reinante, temperatura y velocidad de flujo de la combustión de NH_3 , así como del tipo y estado de envejecimiento de los catalizadores malla de Pt/Rh, se forman típicamente aprox. 4 a 15 kg de N_2O por tonelada de HNO_3 . Con ello, en el gas del proceso resultan concentraciones típicas de N_2O de aprox. 500 a 2000 ppmv.

25 El N_2O formado no es absorbido durante la introducción del gas del proceso en la torre de absorción y, de esta forma, accede al gas residual de la producción de HNO_3 . Dado que también aquí las etapas de $DeNO_x$ instaladas para la reducción del contenido residual en NO y NO_2 (designadas en conjunto como NO_x) no provocan, por lo general, disminución alguna del contenido en N_2O , el N_2O accede finalmente, más o menos no reducido, a la atmósfera. Por ejemplo, el gas residual de una instalación de preparación de ácido nítrico, en la que la oxidación de NH_3 se lleva a cabo a presión media (aprox. 4-5 bar abs) contiene por término medio aprox. 1.000 ppmv de N_2O , lo cual corresponde a una concentración de N_2O en el gas del proceso, a continuación de la oxidación del NH_3 , de aprox. 830 ppmv.

35 Mientras que NO y N_2O son conocidos desde hace tiempo como compuestos con una relevancia eco-toxicológica (lluvia ácida, formación de niebla tóxica) y en todo el mundo se establecieron valores límites para las emisiones de NO_x así como medidas técnicas para su reducción, el gas hilarante pasó, tan solo en el último decenio, a ser el centro de atención de la protección del medio ambiente, dado que este gas coopera, en una medida nada despreciable, a la degradación del ozono de la estratosfera y al efecto invernadero. Así, en los últimos años se han desarrollado para el proceso del ácido nítrico múltiples soluciones para la eliminación de N_2O , en parte en combinación con nuevos procedimientos para la reducción de NO_x , y han pasado a aplicarse en instalaciones industriales para la producción de ácido nítrico.

40 Una perspectiva sobre diferentes medidas para la reducción de N_2O y NO_x en el proceso de HNO_3 se proporciona, por ejemplo, en: J. Perez-Ramirez et al. "Formation and control of N_2O in nitric acid production – Where do we stand today?" Appl. Catal. B. Environmental 2003, 44 (2), 117-151, en M. Schwefel, R. Maurer, M. Groves, "Reduction of Nitrous Oxide Emissions from Nitric Acid Plants" Nitrogen 2000 International Conference, Viena, Austria, marzo de 2000, o en Integrated Pollution Prevention and Control Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals – Ammonia, Acids and Fertilisers, Comisión Europea, agosto de 2007.

50 Para la eliminación pura de N_2O se emplean en este caso muchas veces las denominadas medidas secundarias que están dirigidas a una descomposición de N_2O en el gas del proceso de la producción de HNO_3 . En este caso, se instalan catalizadores especiales directamente a continuación de la combustión de NH_3 , por debajo de los catalizadores malla de Pt/Rh. El gas del proceso presenta en este caso temperaturas de aprox. 900°C, de modo que el N_2O requiere aquí sólo una ligera activación catalítica para su descomposición. El objetivo de una medida

secundaria es en este caso alcanzar grados de degradación lo más elevados posibles de N_2O . Típicamente, se alcanza una degradación de $N_2O > 80\%$, a menudo, también $> 90\%$. En el caso de una cantidad típica para una instalación de presión media, es decir, una cantidad formada en promedio de 830 ppmv de N_2O , ésta corresponde a concentraciones residuales de N_2O de < 165 ppmv, en particular < 80 ppmv en el gas del proceso, o bien de < 200 ppmv, en particular < 100 ppmv en el gas residual de la producción de HNO_3 . Tasas de degradación de $> 95\%$ no pueden, sin embargo, alcanzarse con esta técnica, dado que está limitado el espacio disponible para la absorción del catalizador secundario por debajo de los catalizadores malla de Pt/Rh.

Sin embargo, la medida secundaria ofrece la ventaja de una capacidad de empleo universal, una instalación la mayoría de las veces sencilla y una escasa demanda de catalizador. En el caso ideal, sólo es necesario un intercambio de cuerpos de relleno que a menudo están dispuestos por debajo de los empaquetamientos de malla para la igualación del flujo, por el catalizador secundario, de modo que no resultan costes de aparatos adicionales. Particularmente en el caso de re-equipamientos, esto es una clara ventaja frente a una eliminación de N_2O en el gas residual de la producción de HNO_3 (la denominada medida terciaria).

Un inconveniente de las medidas secundarias es, no obstante, que en virtud del espacio limitado por debajo de las mallas de catalizador, para alcanzar elevadas tasas de degradación de N_2O se ha de emplear un catalizador finamente dividido de manera correspondiente con una elevada superficie geométrica. Esto está ligado a una pérdida de presión correspondientemente elevada la cual se refleja, en última instancia, en un rendimiento disminuido de producción de la instalación de HNO_3 . Además, existe el riesgo de que pueda aparecer una pérdida de producto a cuantificar sólo de manera imprecisa, dado que el catalizador a $900^\circ C$ no sólo puede descomponer N_2O , sino también NO en una medida desconocida.

Para la eliminación de NO_x en el gas residual de la producción HNO_3 se emplean en las instalaciones de ácido nítrico habitualmente catalizadores de SCR clásicos a base de TiO_2/V_2O_5 (véase, por ejemplo, G. Ertl, H. Knözinger J. Weitkamp: Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol. 4, páginas 1633-1668, VCH Weinheim (1997)). Estas instalaciones trabajan en un intervalo de temperaturas de aproximadamente 150 a $450^\circ C$ y se hacen funcionar a escala técnica preferiblemente entre 200 y $400^\circ C$, en particular entre 250 y $350^\circ C$. En el caso de un dimensionamiento correspondiente de los lechos de catalizador puede alcanzarse de esta manera una degradación de NO_x de hasta concentraciones residuales de 40 ppm de NO_x , en casos especiales de hasta 20 ppm de NO_x . En muchas instalaciones de producción de ácido nítrico, catalizadores SCR de este tipo en el gas residual se hacen funcionar en combinación con una medida secundaria, es decir, con una eliminación de N_2O en el gas del proceso.

En relación con la eliminación de NO_x en el gas residual de la producción de HNO_3 , catalizadores de zeolita cargados con hierro parecen, además, particularmente ventajosos, dado que con éstos, a diferencia de los catalizadores de $DeNO_x$ clásicos a base de TiO_2/V_2O_5 , en función de la temperatura, también se puede eliminar al mismo tiempo una determinada parte de N_2O . Esto se conoce, por ejemplo de las divulgaciones en el documento DE 101 12 444 A1 y en el documento DE 102 15 605 A. En el documento DE 101 12 444 A1, un gas con contenido en N_2O y NO_x se mezcla primeramente con un agente reductor gaseoso para NO_x , preferiblemente con NH_3 y, a continuación, para la degradación simultánea de N_2O (mediante descomposición) y NO_x (mediante reducción) se conduce a través del catalizador a una temperatura menor que $450^\circ C$ con una velocidad espacial a elegir. En el documento DE 102 15 605 A el gas con contenido en N_2O y NO_x se mezcla primeramente con amoníaco como agente reductor para NO_x y adicionalmente con hidrocarburos o bien monóxido de carbono y/o hidrógeno como agente reductor para N_2O y, a continuación, para la degradación de N_2O y NO_x , en cada caso mediante reducción, se conduce a una temperatura de menos de $450^\circ C$ a través de zeolitas cargadas con hierro. Premisa para la reducción eficaz del N_2O en este procedimiento es una reducción completa de NO_x . La eliminación de N_2O en el gas residual de la producción de HNO_3 se designa como medida terciaria.

El documento WO 01/51415 A1 da a conocer un procedimiento para la eliminación de gas hilarante en la producción de ácido nítrico.

A partir del documento WO 01/51182 A1 se conocen un procedimiento y un dispositivo para la eliminación de NO_x y N_2O a partir del gas residual de la producción de ácido nítrico.

El documento EP 1 918 016 A1 da a conocer el empleo de un catalizador de zeolita cargado con hierro del tipo FER para la descomposición de N_2O , así como la eliminación combinada de N_2O y NO_x de los gases de escape.

J. Pérez-Ramírez et al. describen en Catalysis Today 76 (2002) 55-74 una zeolita del tipo ZSM-5 cargada con hierro que se adecúa para la descomposición de N_2O en gases residuales de instalaciones de preparación de ácido nítrico.

Por lo tanto, a partir del estado conocido de la técnica eran conocidas por parte del experto en la materia diferentes posibilidades para evitar emisiones de N_2O y NO_x en el caso de instalaciones de preparación de ácido nítrico. En

este caso, las medidas secundarias y terciarias arriba mencionadas para la separación de N_2O son válidas como tecnologías concurrentes. Una combinación de estas medidas para la eliminación de N_2O no se realizó hasta ahora a escala técnica por motivos de costes. En "Remarks and Comments on Nitric Acid Production Project Protocol – Public Draft Version 1.0 octubre de 2009 (adquirible a través de http://www.climateactionreserve.org/wp-content/uploads/2009/06/NAP_Public_Comment_-_Uhde_GmbH.pdf) de Groves y Rieck se encuentra únicamente la mención de que una medida secundaria con un mal rendimiento de degradación podría ser sustentada por una medida terciaria, con el fin de alcanzar entonces una tasa de degradación de N_2O en conjunto elevada. En este caso no se menciona cómo debería estar configurado el acoplamiento de estas medidas, por ejemplo si en el caso de la medida terciaria se trata de una descomposición catalítica o una reducción de N_2O , o si la degradación de N_2O podría acoplarse con la etapa de $DeNO_x$, o qué dispositivos o aparatos podrían utilizarse ventajosamente.

Con la presente invención deben entonces combinarse entre sí, por vez primera, las etapas de procedimiento, por una parte para la eliminación catalítica de N_2O en el gas del proceso y, por otra parte, para la eliminación de N_2O y NO_x en el gas residual utilizando catalizadores de zeolita cargados con hierro. Dado que los catalizadores de zeolita cargados con hierro, como se ha mencionado arriba, también presentan una actividad catalítica para la descomposición de N_2O o también para la reducción de N_2O , podría realizarse, en paralelo a la reducción de NO_x , también una degradación adicional de N_2O . Dado que para la degradación de N_2O en el gas del proceso a elevadas temperaturas (850-950°C) se requiere, en general, mucho menos catalizador que para la degradación de N_2O en el gas residual a bajas temperaturas ($T = < 500^\circ C$), parece en principio ventajoso, desde un punto de vista técnico y de rentabilidad, concebir una tasa de degradación de N_2O lo más elevada posible mediante medidas secundarias y utilizar los catalizadores de zeolita cargados con hierro en el gas residual, de manera más o menos exclusiva, para la reducción de NO_x . De manera conocida, la reducción de NO_x catalítica requiere, en comparación con la degradación de N_2O catalítica, un volumen de catalizador esencialmente menor. Por lo tanto, el experto en la materia - partiendo de las propuestas en el estado conocido de la técnica - habría degradado el N_2O ampliamente en el gas del proceso después de la oxidación de amoníaco y antes de la introducción en la torre de absorción y habría liberado lo más ampliamente posible de NO_x el gas residual obtenido, que luego hubiese presentado, en relación con los óxidos de nitrógeno, predominantemente NO_x , en una etapa de $DeNO_x$ dispuesta a continuación de la torre de absorción a base de catalizadores de Fe-zeolita mediante reducción catalítica selectiva con amoníaco.

Al llevar a la práctica esta idea se comprobó entonces, sin embargo, sorprendentemente, que el rendimiento de degradación de la etapa de $DeNO_x$ se había reducido considerablemente mediante la instalación adicional de una medida secundaria. Sorprendentemente se encontró que en el caso de un contenido muy bajo en N_2O , es decir, cuando se lleva a cabo una degradación de N_2O muy elevada por parte de la medida secundaria, en la reducción de NO_x con NH_3 en la etapa de $DeNO_x$ dispuesta a continuación de la torre de absorción se manifiesta, con un grado de reducción creciente de NO_x a valores de < 40 hasta < 3 ppmv, en función de la carga de catalizador elegida, es decir, de la velocidad espacial, una reducción de amoníaco en la corriente de gas de escape resultante. Dado que NH_3 es un compuesto muy (eco)tóxico, éste es un efecto extremadamente indeseado. Para emisiones de NH_3 o bien para la reducción de NH_3 de instalaciones de $DeNO_x$ se han establecido en muchos países estrictos valores límites. Además, una reducción de NH_3 en presencia de NO_x restante, puede conducir a la formación de nitrato de amonio, el cual se puede depositar en partes de la instalación más frías. Esto se ha de evitar en cualquier caso por motivos de seguridad, dado que el nitrato de amonio es una sustancia explosiva.

Por consiguiente, misión de la presente invención es habilitar un procedimiento y una instalación adecuada para el mismo que, en el caso de la combinación de un catalizador secundario en la corriente del gas del proceso con una etapa de desnitrificación contenida en el catalizador de zeolita cargado con hierro en la corriente gas residual, se garantice tanto una elevada degradación de NO_x como de N_2O , sin que con ello se produzca una reducción de amoníaco en la corriente de gas de escape resultante.

La pérdida de presión que se genera por parte de las dos etapas de catalizador no debe en este caso conducir a ningún deterioro significativo del rendimiento posible de la producción de HNO_3 o bien ninguna merma en la rentabilidad del procedimiento.

La misión se resuelve mediante un procedimiento para la preparación de ácido nítrico mediante oxidación catalítica de NH_3 con oxígeno, y subsiguiente reacción del NO_x formado con un agente de absorción, preferiblemente con agua, en una torre de absorción que comprende un lecho de catalizador para la descomposición de N_2O , que está dispuesto en el gas del proceso, es decir, en la dirección de flujo detrás de la oxidación catalítica de NH_3 y delante de la torre de absorción, y un lecho de catalizador para la reducción de NO_x y la disminución adicional de N_2O que está dispuesto en el gas residual, es decir, en la dirección de flujo detrás de la torre de absorción,

- en donde en el lecho de catalizador dispuesto en el gas del proceso, para la descomposición de N_2O se realiza como máximo tanta degradación de N_2O que antes de la entrada del gas residual en el lecho de catalizador para la reducción de NO_x , el contenido en N_2O asciende a > 100 ppmv, preferiblemente a > 200 ppmv, de manera particularmente preferida a > 300 ppmv y de manera

muy particularmente preferida a > 300 hasta 1000 ppmv, y resulta una relación molar N_2O/NO_x de $> 0,25$, preferiblemente de $> 0,5$ y

- en donde el lecho de catalizador dispuesto en el gas residual para la reducción de NO_x y la disminución adicional de N_2O contiene al menos un catalizador de zeolita cargado con hierro, y
- 5
- en donde al gas residual, antes de la entrada en el lecho de catalizador, se le agrega una cantidad de NH_3 tal que a la salida del lecho de catalizador resulta una concentración de NO_x de < 40 ppmv, preferiblemente de < 20 ppmv, de manera particularmente preferida de < 10 ppmv, de manera muy particularmente preferida de < 5 ppmv, en particular de < 3 ppmv o de manera extremadamente preferida de < 3 a 0 ppmv, y
- 10
- en donde los parámetros de funcionamiento se eligen de manera que resulta una concentración de N_2O de < 200 ppmv, preferiblemente de < 100 ppmv, de manera particularmente preferida de < 50 ppmv, de manera muy particularmente preferida de < 30 ppmv y de manera extremadamente preferida de < 30 a 0 ppmv.

15 La degradación de N_2O de acuerdo con la invención, arriba mencionada, en el lecho de catalizador del gas del proceso, a concentraciones residuales resultantes de > 100 ppmv, preferiblemente de > 200 ppmv de N_2O , de manera particularmente preferida de > 300 ppmv y de manera muy particularmente preferida de > 300 a 1000 ppmv de N_2O designa la concentración del gas residual directamente antes de la entrada al lecho de catalizador, dispuesto a continuación de la torre de absorción, para la reducción de NO_x .

20 Con el fin de alcanzar concentraciones de gas residual de este tipo antes de la entrada al lecho de catalizador para la reducción de NO_x debe alcanzarse en el lecho de catalizador antepuesto, que está dispuesto en el gas del proceso, una reducción del contenido de N_2O a valores de > 83 ppmv, preferiblemente de > 165 ppmv de N_2O , de manera particularmente preferida de > 250 ppmv y de manera muy particularmente preferida de > 250 a 1200 ppmv de N_2O , en la medida en que no tenga lugar disminución ulterior alguna del contenido en N_2O por posibles medidas o bien etapas de reacción antepuestas al lecho de catalizador para la reducción de NO_x en el gas residual.

25 En función de la cantidad de N_2O formada realmente en la oxidación de NH_3 , típicamente de cantidades entre 500 y 2000 ppmv, la degradación de N_2O de acuerdo con la invención en el lecho de catalizador del gas del proceso asciende a $40-90\%$, preferiblemente a $45-80\%$, de manera particularmente preferida a $50-70\%$, referido a la cantidad de N_2O presente al inicio.

30 En una ejecución ventajosa del procedimiento de acuerdo con la invención, el ajuste predeterminado de la degradación de N_2O en el lecho de catalizador del gas del proceso (catalizador secundario) se alcanza mediante variaciones del grosor de capa o bien de la altura de apilado del lecho de catalizador y/o de la elección del material del catalizador y/o de la elección de la geometría del material del catalizador.

En calidad de materiales de catalizador pueden emplearse en este caso, ante todo, aquellos materiales que son en sí conocidos para la descomposición a alta temperatura de N_2O .

35 Con el fin de poder trabajar de manera permanente a las elevadas temperaturas requeridas, típicamente entre $800^\circ C$ y $1000^\circ C$, los catalizadores deben presentar una elevada estabilidad frente a la temperatura. Por lo tanto, son particularmente adecuados, por ejemplo, catalizadores cerámicos estables frente a altas temperaturas que contienen un material cerámico resistente a altas temperaturas, el cual puede presentar por sí mismo propiedades catalíticas y/o sirve como soporte para uno o varios componentes activos. El componente catalíticamente activo puede presentarse en este caso homogéneamente distribuido en la matriz cerámica o en forma de capa aplicada superficialmente.

40

45 Como componentes activos se adecúan, junto a metales nobles, p. ej., del grupo del platino, en particular óxidos de metales de transición y/u óxidos mixtos con contenido en metales de transición, preferiblemente aquellos con estructura de perovskita, con estructura similar a perovskita o con una estructura de espinela tal como se describe, por ejemplo, en (N. Gunasekaran et al. Catal. Lett. (1995), 34 (3,4), págs. 373-382). Es particularmente ventajoso el uso de óxidos con contenido en cobalto o de óxidos mixtos tales como Co_3O_4 o $LaCoO_3$.

50 De manera particularmente preferida se emplean catalizadores con un soporte poroso a base un material inorgánico policristalino o vítreo, una capa funcional de óxido de cerio aplicada sobre el mismo y una capa aplicada sobre la anterior a base de un material con contenido en cobalto oxidico. Variaciones del mismo se dan a conocer en el documento DE 10 2007 038 711 A1, el cual se incorpora explícitamente en esta memoria en el contenido de divulgación.

ES 2 530 806 T3

Otros materiales de catalizador adecuados se encuentran descritos, por ejemplo, también en los documentos EP 2 184 105, EP 1 301 271 o DE 19848595.

5 Los materiales de catalizador pueden estar configurados como cuerpos moldeados de un tamaño y geometría arbitrarios mediante procedimientos de conformación conocidos en el tratamiento cerámico tales como prensado en seco, granulación o extrusión.

La forma y el tamaño o bien el diámetro equivalente de los cuerpos moldeados se elige de manera que con la cantidad elegida de catalizador se alcanza la degradación de N₂O deseada con una pérdida de presión lo más baja posible de la carga o bien empaquetamiento de catalizador.

10 Geometrías preferidas de los cuerpos moldeados son cilindros, cilindros huecos, cilindros de múltiples agujeros, trilóbulos o polilóbulos agujereados o no agujerados o estructuras de colmena.

El límite inferior del diámetro de equivalencia del cuerpo moldeado de catalizador asciende típicamente, de acuerdo con la invención, a > 1,5 mm, preferiblemente a > 3 mm, y en particular a > 5 mm, y el límite superior del diámetro de equivalencia asciende típicamente a < 20 mm, preferiblemente a < 15 mm, y en particular < 10 mm.

15 El diámetro equivalente de un cuerpo o bien de una partícula es el diámetro de una esfera con el mismo volumen a la relación de superficie que la partícula. Se ha de calcular por la fórmula

$$d_{\theta} = 6V/A$$

en la que *V* designa el volumen de la partícula y *A* designa la superficie de la partícula.

20 La pérdida de presión a través de la pila o bien empaquetamiento de los cuerpos moldeados de catalizador asciende, por norma general, a < 30 mbar, preferiblemente a < 25 mbar, de manera particularmente preferida a < 20 mbar, de manera muy particularmente preferida a < 15 mbar, en particular a < 10 mbar.

La altura de apilado o bien de empaquetamiento del lecho de catalizador del gas del proceso (catalizador secundario) asciende habitualmente a 3-30 cm, preferiblemente a 5-20 cm, de manera particularmente preferida a 10-20 cm.

25 Después de la circulación del catalizador secundario y del subsiguiente enfriamiento, el gas del proceso es conducido a la torre de absorción de la instalación de HNO₃. Aquí, el NO_x formado se hace reaccionar con H₂O para formar ácido nítrico y permanece un denominado gas residual que, en función del dimensionamiento de la torre de absorción y de la presión y la temperatura que imperan a la salida de la torre de absorción, presenta un contenido residual de aprox. 200-2000 ppmv de NO_x y un contenido en N₂O de > 100 ppmv, preferiblemente de > 200 ppmv, de manera particularmente preferida de > 300 ppmv y de manera muy particularmente preferida de > 300 a 1000 ppmv.

30 Después del calentamiento escalonado del gas residual, éste se conduce luego, para la reducción de NO_x y la disminución adicional de N₂O, a través de un lecho de catalizador, lecho que contiene al menos un catalizador de zeolita cargado con hierro. En este caso, al gas residual para la reducción de NO_x, antes de la entrada al lecho de catalizador, se añade una cantidad de NH₃ tal que a la salida del lecho de catalizador resulte una concentración de NO_x de < 40 ppmv, preferiblemente de < 20 ppmv, de manera particularmente preferida de < 10 ppmv, de manera muy particularmente preferida de < 5 ppmv, en particular de < 3 ppmv o de manera extremadamente preferida de < 3 a 0 ppmv.

40 Los demás parámetros de funcionamiento tales como temperatura, presión y velocidad espacial y/o la posible adición de agentes reductores específicos para N₂O se eligen de manera que resulte una concentración de N₂O de < 200 ppmv, particularmente de < 100 ppmv, de manera muy particularmente de < 50 ppmv, en particular de < 30 ppmv y de manera extremadamente preferida de < 30 a 0 ppmv.

45 Típicamente, la reducción del contenido en N₂O en el lecho de catalizador, que está dispuesto en el gas residual, asciende al menos al 50%, preferiblemente al menos al 70%, de manera particularmente preferida al menos al 80% y de manera muy particularmente preferida al 90 hasta 100%, referido al contenido en N₂O a la entrada en este lecho de catalizador. Este grado de degradación puede alcanzarse mediante el correspondiente ajuste de los parámetros de funcionamiento arriba mencionados y/o mediante la adición de agentes reductores específicos mediante N₂O, preferiblemente hidrocarburos. El experto en la materia conoce las medidas así como el dimensionamiento del lecho de catalizador con el fin de alcanzar este grado de degradación.

Por la expresión “velocidad espacial” se ha de entender en el marco de esta memoria descriptiva el cociente formado por partes en volumen de mezcla gaseosa (medido a 0°C y 1,014 bara) por hora referido a una parte en volumen de catalizador. La velocidad espacial puede ajustarse, por consiguiente, a través de la corriente en volumen del gas y/o a través de la cantidad de catalizador.

5 El gas residual es conducido a través del lecho de 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. La presión en el gas residual, antes de la entrada al lecho de catalizador, asciende por lo general a 1 hasta 50 bar, preferiblemente al menos a 2 bar, en particular al menos a 3 bar, de manera muy particularmente preferida a 4 hasta 25 bar. La temperatura del gas residual antes de la entrada al lecho de catalizador asciende, por norma general, a 300-600°C, preferiblemente a 330-520°C.

El ajuste de los parámetros arriba mencionados es conocido por parte del experto en la materia, por ejemplo del documento DE 101 12 444 A1 o del documento DE 102 15 605 A.

15 En el documento DE 101 12 444 A1, la degradación de N₂O a través de catalizadores de Fe-zeolita del tipo Fe-ZSM-5 se determina en tal caso a través de una descomposición pura la cual es catalizada por NO_x residual. Para la reducción del NO_x se añade a la corriente de gas residual una cantidad de 0,9 a 1,3 moles de NH₃ por mol de NO_x a reducir, en particular de 1,0 a 1,2 moles de NH₃ por mol de NO_x a reducir. Esta adición de NH₃ puede trasladarse directamente al procedimiento de acuerdo con la invención.

20 En el caso de una ejecución conforme al documento DE 102 15 605 A, la degradación de N₂O a través de catalizadores de Fe-zeolita del tipo Fe-BEA se alcanza mediante la adición de correspondientes agentes reductores para N₂O, preferiblemente hidrocarburos tales como metano o propano. La cantidad requerida de hidrocarburo (HC) asciende en este caso a aproximadamente 0,2-1 mol de HC/1 mol de N₂O a la entrada en el lecho de catalizador. Se prefieren cantidades de 0,2-0,7 mol de HC/1 mol de N₂O, en particular de 0,2-0,7 mol de HC/1 mol de N₂O. El contenido en NO_x se ha de reducir en este caso por completo, es decir a valores < 10, preferiblemente < 5, en particular < 1 ppmv. Para ello, se requiere la adición de cantidades correspondientes de agentes reductores con contenido en nitrógeno. En el caso de NH₃, estas cantidades ascienden, referido a la concentración de entrada de NO_x, a 1-2 moles de NH₃/mol de NO_x, preferiblemente a 1,2-1,8 moles de NH₃/mol de NO_x, en particular a 1,3-1,7 moles de NH₃/mol de NO_x. También en este caso, la adición de hidrocarburos y de NH₃ puede trasladarse directamente al procedimiento de acuerdo con la invención.

30 En una ejecución particular de la invención, el lecho de catalizador dispuesto en el gas residual para la reducción de NO_x y la disminución adicional de N₂O está subdividido en varias zonas de reacción o en etapas de reacción separadas en el espacio. En este caso tiene lugar preferiblemente una alimentación escalonada de NH₃ en las distintas zonas de reacción o en las zonas de reacción separadas en el espacio del lecho de catalizador dispuesto en el gas residual.

35 El modo de la incorporación de los agentes reductores en la corriente de gas a tratar es libremente configurable en el sentido de la invención, siempre que ésta tenga lugar en la dirección de flujo delante del lecho de catalizador. Por ejemplo, puede tener lugar en la tubería de entrada delante del recipiente o inmediatamente delante del lecho de catalizador. El agente reductor puede incorporarse en forma de un gas o también de un líquido o bien de una disolución acuosa que se evapora en la corriente de gas a tratar. La alimentación tiene lugar mediante un dispositivo adecuado tal como, p. ej., una correspondiente válvula de presión o toberas configuradas de manera correspondiente, que desemboca en un mezclador para la corriente de gas a purificar y el agente reductor aportado. En el caso de utilizar diferentes agentes reductores para NO_x y N₂O, la aportación e introducción en el gas a purificar puede tener lugar de manera separada o conjunta.

Como catalizadores pasan a emplearse catalizadores de zeolita cargados con hierro que, referidos a la masa de zeolita, contienen hasta 25% de hierro, pero preferiblemente 0,1 a 10%.

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

50 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.

Catalizadores utilizados de acuerdo con la invención se basan, de manera muy particularmente preferida, en zeolitas en las que se incorporó hierro mediante un intercambio de iones con el cuerpo sólido.

5 Habitualmente, para ello se parte de las zeolitas de amonio adquiribles en el comercio (p. ej. $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$) y de las correspondientes sales de hierro (p. ej. $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$), y éstas se mezclan intensamente entre sí por vía mecánica en un molino de bolas a la temperatura ambiente (Turek et al.; Appl. Catal. 184 (1999) 249-256; documento EP-A 0 955 080). 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 la separación por filtración de las zeolitas, se secan. Finalmente, 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. Como aglutinantes se adecúan todos los aglutinantes utilizados habitualmente, los más habituales son en este caso silicatos de aluminio tales como, p. ej., caolín. Naturalmente, también pueden emplearse zeolitas cargadas con hierro generadas mediante intercambio de iones en la fase líquida, por ejemplo las que se generaron a partir de la forma H y/o de la forma NH_4 de las zeolitas mediante intercambio con una disolución acuosa de sales de hierro.

15 Preferiblemente, se emplean catalizadores de zeolita cargados con hierro en los que la zeolita se elige del grupo de los tipos MFI, BEA, FER, MOR, FAU y/o MEL, y de manera muy particularmente preferida del grupo de los tipos MFI y/o BEA y/o FER.

20 Si la degradación adicional de N_2O en el lecho de catalizador del gas residual tiene lugar mediante descomposición en N_2 y O_2 , se emplean de manera muy particularmente preferida zeolitas cargadas con hierro del tipo MFI y/o BEA y/o FER, en particular una zeolita ZSM-5 cargada con hierro.

Si la degradación adicional de N_2O en el lecho de catalizador del gas residual tiene lugar mediante reducción del N_2O con hidrocarburos, se emplean de manera muy particularmente preferida zeolitas cargadas con hierro del tipo MFI, BEA, FER, MOR, FAU y/o MEL, en particular zeolitas cargadas con hierro del tipo MFI y/o BEA.

25 En el procedimiento de acuerdo con la invención o bien en el dispositivo de acuerdo con la invención, también está incluido en el lecho de catalizador del gas residual el empleo de zeolitas en las que el aluminio de la red está sustituido, en parte, de manera isomorfa 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. Asimismo está incluido el empleo de zeolitas en las que el silicio de la red está sustituido de manera isomorfa por uno o varios elementos, por ejemplo está reemplazado por uno o varios elementos elegidos de Ge, Ti, Zr y Hf.

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

35 De manera muy particularmente preferida, en el procedimiento de acuerdo con la invención o bien en el dispositivo de acuerdo con la invención pasan a emplearse los catalizadores de zeolita definidos más arriba que han sido tratados con vapor de agua (catalizadores "tratados con vapor de agua"). Mediante un tratamiento de este tipo, se desalmina la red de las zeolitas; este tratamiento es en sí conocido por el experto en la materia. Sorprendentemente, estos catalizadores de zeolita tratados de modo hidrotérmico se distinguen en el procedimiento de acuerdo con la invención por una actividad particularmente elevada.

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

La realización del lecho de catalizador en el gas residual es libremente configurable en el sentido de la invención. Así, por ejemplo, el catalizador o los catalizadores pueden estar dispuestos en un lecho de catalizador recorrido de forma axial o lateral, preferiblemente radial, que están incorporados en uno o en varios recipientes.

45 En una ejecución adicional de la invención, entre el lecho de catalizador dispuesto en el gas del proceso para la descomposición de N_2O y el lecho de catalizador dispuesto en el gas residual para la reducción de NO_x y la disminución adicional de N_2O están dispuestas una o varias etapas adicionales para la degradación de N_2O y/o NO_x . En estas etapas se emplean procedimientos en sí conocidos para la disminución de N_2O y NO_x . Esto puede tener lugar, preferiblemente, de modo catalítico.

50 La invención se refiere también a una instalación para la preparación de ácido nítrico en la que tiene lugar una eliminación catalítica del N_2O formado en la oxidación catalítica de NH_3 en el gas del proceso y una disminución

adicional del contenido en N₂O y una reducción del contenido en NO_x en el gas residual dispuestas a continuación de la torre de absorción.

La instalación se caracteriza por al menos los siguientes elementos:

- 5 A) reactor para la oxidación catalítica de NH₃ con oxígeno para la generación de un gas del proceso con contenido en NO_x.
- B) torre de absorción para la reacción del NO_x formado a partir del gas del proceso con un agente de absorción, preferiblemente agua, permaneciendo un gas residual con contenido en NO_x y N₂O,
- 10 C) al menos un primer lecho de catalizador para la descomposición de N₂O que es recorrido por el gas del proceso y que está dispuesto en la dirección de flujo después de la oxidación catalítica de NH₃ y antes de la torre de absorción,
- D) al menos un segundo lecho de catalizador para la reducción de NO_x y la disminución adicional de N₂O que es recorrido por gas residual y que está dispuesto en la dirección de flujo después de la torre de absorción, y
- 15 E) al menos un dispositivo para la alimentación de agente reductor gaseoso en el gas residual que está dispuesto en la dirección de flujo después de la torre de absorción y delante del segundo lecho de catalizador, en donde
- 20 F) el primer lecho de catalizador contiene un catalizador adecuado para la descomposición de N₂O, preferiblemente un catalizador que como componentes activos contiene óxidos de metales de transición y/u óxidos mixtos con contenido en metales de transición, preferiblemente óxidos mixtos con estructura de perovskita, con estructura similar a perovskita o con estructura de espinela, y/o metales nobles, y en donde
- G) el segundo lecho de catalizador contiene un catalizador que contiene zeolitas cargadas con hierro.

Otras ejecuciones preferidas del dispositivo de acuerdo con la invención se describen en las reivindicaciones subordinadas.

Los siguientes Ejemplos 1, 3 y 5 así como Ejemplos Comparativos 2, 4 y 6 explican la invención sin limitarla.

- 25 Los Ejemplos 1, 3 y 5, así como los Ejemplos Comparativos 2, 4 y 6 demuestran, en el ejemplo de una etapa de DeNO_x, que contiene un catalizador de zeolita cargado con hierro, la acción de la concentración de entrada de N₂O sobre la degradación alcanzable de NO_x. La concentración de entrada de N₂O elegida en los Ejemplos 1, 3 y 5 corresponde en este caso a un contenido en N₂O que resulta de un funcionamiento de acuerdo con la invención de la etapa de catalizador en la corriente del gas del proceso. La concentración de entrada de N₂O de los Ejemplos
- 30 Comparativos 2, 4 y 6 proporciona una comparación a un funcionamiento no de acuerdo con la invención de la etapa de catalizador en la corriente del gas del proceso.

- 35 En el caso de los catalizadores empleados en los Ensayos 1 a 6, se trataba de zeolitas cargadas con hierro del tipo ZSM-5 (Ejemplos 1 a 4) o bien de zeolitas cargadas con hierro del tipo BEA (Ejemplos 5 y 6) que habían sido preparadas mediante intercambio de iones con cuerpos sólidos partiendo de polvos de zeolita ZSM-5 o bien BEA en forma de amonio.

- 40 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 N₂O" en Appl. Catal. 184 (1999) 249-256. El polvo de catalizador obtenido se calcinó al aire durante 6 h a 823 K y se lavó y se secó durante una noche a 383 K. Después de la adición de aglutinantes correspondientes tuvo lugar la extrusión para formar cuerpos de catalizador cilíndricos.

En el caso de un grado de intercambio nominal de 100% y de un módulo (relación SiO₂/Al₂O₃) de en cada caso aprox. 25, el contenido en hierro de las muestras de catalizador antes de su conformación ascendió en cada caso a aprox. 5%.

- 45 Para la realización de los ensayos para los Ejemplos 1 a 6, los productos extrudidos obtenidos se desmenuzaron y se tamizaron para una fracción de grano de 0,5-1,25 mm. De ello, se diluyeron después 1,75 g (de catalizador Fe-

ZSM-5) o bien 1,50 g (de catalizador Fe-BEA) con perlas de vidrio en cada caso a un volumen aparente de 12 ml y se incorporaron en un reactor tubular de flujo correspondiente.

5 La temperatura de funcionamiento en tubo del reactor se ajustó mediante una calefacción eléctrica. El análisis de las corrientes de gas que penetran y salen del reactor tuvo lugar con ayuda de un espectrómetro FTIR (modelo 5700, razón social Thermo) que estaba equipado con una cubeta de gas de largo recorrido de 2 m caldeada.

Las condiciones exactas de ensayo o bien de funcionamiento de los distintos ensayos se pueden deducir de la siguiente Tabla 1.

Tabla 1: Condiciones de funcionamiento de los ensayos 1 a 6

Ensayo			1	2	3	4	5	6
Parámetros del proceso	T	°C	440	440	420	420	400	400
	RG *)	h ⁻¹	60.000	60.000	40.000	40.000	50.000	50.000
	P	bara	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Composición del gas a la entrada en el reactor de ensayo	NO _x	ppmv	1001	1012	1007	1000	510	502
	N ₂ O	ppmv	549	83	571	92	501	98
	H ₂ O	% vol	~0,31	~0,31	~0,31	~0,31	~0,32	~0,32
	O ₂	% vol	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
	N ₂ O/	mol/	0,55	0,08	0,57	0,09	0,98	0,20
	NO _x	mol						
	NH ₃	ppmv	1138	1088	1306	1175	664	548

*) RG = Velocidad espacial

Los resultados de los Ensayos 1 a 6 se reproducen en la Tabla 2.

Tabla 2: Resultados del ensayo

Ensayo			1	2	3	4	5	6
Composición del gas a la salida del reactor de ensayo	NO _x	ppmv	32	81	8	27	1	16
	N ₂ O	ppmv	107	11	111	11	210	27
Grado de degradación a la salida del reactor de ensayo	NO _x	%	96,8	80,0	99,2	97,3	99,8	96,8
	N ₂ O	%	80,5	86,7	80,6	88,0	58,1	72,4

*) RG = Velocidad espacial

10 La adición de NH₃ como agente reductor para NO_x tuvo lugar en este caso en una cantidad tal que como máximo se puede añadir hasta la aparición de una reducción de NH₃ analíticamente significativa (aprox. 1-2 ppmv); es decir, la concentración residual indicada en NO_x corresponde a la concentración residual mínima posible de NO_x o bien el

grado de degradación de NO_x corresponde al grado de degradación máximo que puede todavía alcanzarse mediante la adición de NH_3 sin que se manifieste una reducción de NH_3 .

5 Como se puede deducir de las Tablas 1 y 2, en el caso de una elevada concentración de entrada de N_2O (Ensayos 1, 3 y 5) se puede alcanzar en cada caso una degradación de NO_x mucho mayor que bajo condiciones, por lo demás iguales, en el caso de una concentración reducida de entrada de N_2O tal como en los Ejemplos 2, 4 y 6. Así, en el Ensayo 1 de acuerdo con la invención, en comparación con el Ensayo Comparativo 2, se pudo reducir la concentración residual de NO_x de 81 ppmv a 32 ppmv. En el Ensayo 3 de acuerdo con la invención, la concentración residual de NO_x puede reducirse, en comparación con el Ensayo Comparativo 4, de 27 a 8.

10 Finalmente, en el Ensayo 5, en comparación con el Ensayo 6, puede alcanzarse incluso una reducción de NO_x más o menos completa. Esto tiene una particular importancia dado que, como se ha mencionado al comienzo, conforme al procedimiento descrito en el documento DE 102 15 605 A, en el caso de una reducción completa de NO_x se puede alcanzar una reducción de N_2O más amplia mediante la adición de hidrocarburos, preferiblemente con metano.

15 En conjunto, de los Ejemplos anteriores se puede deducir que en el caso de una fuerte reducción del contenido en N_2O en el lecho de catalizador antepuesto del gas del proceso, tal como se pretende y concibe habitualmente, el rendimiento de DeNO_x está reducido claramente con respecto al lecho de catalizador dispuesto a continuación y recorrido por el gas residual, y ya no se puede alcanzar, bajo determinadas circunstancias, el grado de degradación deseado de NO_x .

20 Sin el conocimiento de esta relación totalmente inesperada, al experto en la materia sólo le quedaría la posibilidad de adaptar de manera correspondiente la ejecución del lecho de catalizador dispuesto a continuación y recorrido por el gas residual, es decir, con parámetros del proceso dados (presión, temperatura, corriente en volumen) aumentar de manera correspondiente el tamaño del reactor o bien el volumen de catalizador de este lecho de catalizador. Mucho más acertado es, sin embargo, adaptar el rendimiento de degradación de la etapa de catalizador para la descomposición de N_2O en el gas del proceso de acuerdo con la invención de manera que antes de la entrada al lecho de catalizador resulte una concentración residual en N_2O de > 100 ppmv, preferiblemente de > 200 ppmv y de manera particularmente preferida de > 300 ppmv, y resulte una relación molar $\text{N}_2\text{O}/\text{NO}_x$ de $> 0,25$, preferiblemente de $> 0,5$.

30 El grado de degradación disminuido de N_2O se compensa en este caso en el lecho de catalizador dispuesto a continuación y recorrido por el gas residual, es decir, mediante el lecho de catalizador en el gas residual cargado con catalizador de Fe-zeolita que determina, paralelamente a la reducción de NO_x , de acuerdo con la invención, también una degradación de N_2O . En los Ensayos 1 a 4, en los que la degradación de N_2O tiene lugar mediante descomposición en N_2 y O_2 , esta degradación sólo depende ligeramente de la concentración de entrada de N_2O y oscila, bajo las condiciones del proceso elegidas (presión, temperatura, velocidad espacial), entre 80 y 90%.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la preparación de ácido nítrico mediante oxidación catalítica de NH_3 con oxígeno, y subsiguiente reacción del NO_x formado con un agente de absorción en una torre de absorción que comprende un lecho de catalizador para la descomposición de N_2O , que está dispuesto en el gas del proceso en la dirección de flujo detrás de la oxidación catalítica de NH_3 y delante de la torre de absorción, y un lecho de catalizador para la reducción de NO_x y la disminución adicional de N_2O que está dispuesto en el gas residual en la dirección de flujo detrás de la torre de absorción,
- 10 • en donde en el lecho de catalizador dispuesto en el gas del proceso, para la descomposición de N_2O se realiza como máximo tanta degradación de N_2O que antes de la entrada del gas residual en el lecho de catalizador para la reducción de NO_x , el contenido en N_2O asciende a > 100 ppmv, y resulta una relación molar $\text{N}_2\text{O}/\text{NO}_x$ de $> 0,25$, y
 - 15 • en donde el lecho de catalizador dispuesto en el gas residual para la reducción de NO_x y la disminución adicional de N_2O contiene al menos un catalizador de zeolita cargado con hierro, y
 - en donde al gas residual, antes de la entrada en el lecho de catalizador, se le agrega una cantidad de NH_3 tal que a la salida del lecho de catalizador resulta una concentración de NO_x de < 40 ppmv, y
 - en donde los parámetros de funcionamiento presión, temperatura y velocidad espacial se eligen de manera que resulta una concentración de N_2O de < 200 ppmv.
- 20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el ajuste predeterminado de la degradación de N_2O en el lecho de catalizador dispuesto en el gas del proceso se alcanza mediante variaciones del grosor de capa/altura de la capa del lecho de catalizador y/o de la elección del material del catalizador y/o de la elección de la geometría del material del catalizador.
- 25 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por que el lecho de catalizador dispuesto en el gas del proceso contiene un catalizador adecuado para la descomposición de N_2O , preferiblemente un catalizador que como componentes activos contiene óxidos de metales de transición y/u óxidos mixtos con contenido en metales de transición, preferiblemente óxidos mixtos con estructura de perovskita, con estructura similar a perovskita o con estructura de espinela, y/o metales nobles.
- 30 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el material del catalizador del lecho de catalizador dispuesto en el gas del proceso contiene óxidos con contenido en cobalto u óxidos mixtos como componentes activos y, en particular, es un material de catalizador que comprende un soporte poroso a base de un material inorgánico policristalino o vítreo, una capa funcional de óxido de cerio aplicada sobre el mismo y una capa aplicada sobre la anterior a base de un material con contenido en cobalto oxidico.
- 35 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el material del catalizador del lecho de catalizador dispuesto en el gas del proceso está configurado como cuerpo moldeado que presenta la geometría de un cilindro, cilindro hueco, cilindro de múltiples agujeros, trilóbulos o polilóbulos agujereados y no agujerados o estructuras de colmena, en donde el material del catalizador del lecho de catalizador dispuesto en el gas del proceso está configurado preferiblemente como cuerpo moldeado, cuyo diámetro de equivalencia presenta un límite inferior de $> 1,5$ mm, preferiblemente de > 3 mm, y en particular de > 5 mm, y un límite superior de < 20 mm, preferiblemente de < 15 mm, y en particular de < 10 mm.
- 40 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la pérdida de presión a través del material del catalizador del lecho de catalizador dispuesto en el gas del proceso asciende a < 30 mbar, preferiblemente a < 25 mbar, de manera particularmente preferida a < 20 mbar, de manera muy particularmente preferida a < 15 mbar, y en particular a < 10 mbar, en donde en particular la altura de apilado del material del catalizador del lecho de catalizador dispuesto en el gas del proceso asciende a 3-30 cm, preferiblemente a 5-20 cm, y de manera particularmente preferida a 10-20 cm.
- 45 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la degradación de N_2O en el lecho de catalizador del gas del proceso asciende a 40-90%, preferiblemente a 45-80%, de manera particularmente preferida a 50-70%, referido a la cantidad de N_2O presente al inicio.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la velocidad espacial con la que es conducido el gas residual a través del material del catalizador del lecho de catalizador dispuesto en el gas residual es de 200 a 200.000 h⁻¹, preferiblemente de 5.000 a 10.000 h⁻¹ y de manera particularmente preferida de 5.000 a 50.000 h⁻¹, por que la presión en el gas residual, antes de la entrada al material del catalizador del lecho de catalizador dispuesto en el gas residual, asciende a 1 hasta 50 bar, preferiblemente al menos a 2 bar, en particular al menos a 3 bar, de manera muy particularmente preferida a 4 hasta 25 bar, y por que la temperatura en el gas residual antes de la entrada al material del catalizador del lecho de catalizador dispuesto en el gas residual asciende a 300°C hasta 600°C, preferiblemente a 330°C hasta 520°C.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que los parámetros de funcionamiento presión, temperatura y velocidad espacial del lecho de catalizador dispuesto en el gas residual se ajustan y/o por que a este lecho de catalizador se añaden hidrocarburos como agente reductor para N₂O en este lecho de catalizador, de manera que la disminución del contenido en N₂O en este lecho de catalizador asciende al menos al 50%, preferiblemente al menos al 70%, de manera particularmente preferida al menos al 80% y de manera muy particularmente preferida al 90 hasta 100%, referido al contenido en N₂O a la entrada en este lecho de catalizador.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que al gas residual, antes de la entrada en el material del catalizador del lecho de catalizador dispuesto en el gas residual, se añade una cantidad de 0,9 a 1,3 moles de NH₃ por mol de NO_x a reducir, y en particular de 1,0 a 1,2 moles de NH₃ por mol de NO_x a reducir.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que al gas residual, antes de la entrada en el material del catalizador del lecho de catalizador dispuesto en el gas residual se aportan por mezcla de hidrocarburos, añadiéndose en este caso una cantidad de 0,2-1 mol de hidrocarburo / 1 mol de N₂O a reducir, preferiblemente 0,2-0,7 mol de hidrocarburo / 1 mol de N₂O a reducir, y en particular 0,2-0,7 mol de hidrocarburos / 1 mol de N₂O a reducir, y en este caso, referido a la concentración de entrada de NO_x, se añaden 1-2 moles de NH₃/mol de NO_x, preferiblemente 1,2-1,8 moles de NH₃/mol de NO_x, y en particular 1,2-1,7 moles de NH₃/mol de NO_x.
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el lecho de catalizador dispuesto en el gas residual para la reducción de NO_x y la disminución adicional de N₂O se subdivide en varias zonas de reacción o en etapas de reacción separadas en el espacio, y por que tiene lugar preferiblemente una alimentación escalonada de NH₃ en las distintas zonas de reacción o en las zonas de reacción separadas en el espacio del lecho de catalizador dispuesto en el gas residual.
13. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el catalizador de zeolita cargado con hierro del lecho de catalizador dispuesto en el gas residual contiene, referido a la masa de zeolita, hasta 25% de hierro, preferiblemente 0,1 a 10% de hierro.
14. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el catalizador de zeolita cargado con hierro del lecho de catalizador dispuesto en el gas residual contiene > 50% en peso, y preferiblemente > 70% en peso de una zeolita cargada con hierro o varias zeolitas cargadas con hierro.
15. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el catalizador de zeolita cargado con hierro del lecho de catalizador dispuesto en el gas residual es una zeolita de tipo MFI, BEA, FER, MOR, FAU y/o MEL, y de manera muy particularmente preferida es una zeolita cargada con hierro del tipo MFI y/o BEA y/o FER.
16. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el catalizador de zeolita cargado con hierro del lecho de catalizador dispuesto en el gas residual comprende una zeolita cuyo aluminio de la red está sustituido, en su totalidad o en parte, de manera isomorfa con uno o varios elementos, en donde los elementos se eligen del grupo que comprende B, Be, Ga, Fe, Cr, V, As, Sb y Bi, o una zeolita cuyo silicio de la red está sustituido, en su totalidad o en parte, con uno o varios elementos elegidos del grupo Ge, Ti, Zr y Hf, y/o por que el catalizador de zeolita cargado con hierro del lecho de catalizador dispuesto en el gas residual comprende una zeolita que ha sido pretratada de modo hidrotérmico con vapor de agua, en donde la zeolita que ha sido pretratada de modo hidrotérmico con vapor de agua presenta preferiblemente una relación de aluminio extra de la red a aluminio de la red de al menos 1 : 2, preferiblemente de 1 : 2 a 20 : 1.
17. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el lecho de catalizador dispuesto en el gas residual es recorrido de forma axial, lateral o radial.

18. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que entre el lecho de catalizador dispuesto en el gas del proceso para la descomposición de N_2O y el lecho de catalizador dispuesto en el gas residual para la reducción de NO_x y la disminución adicional de N_2O están dispuestas una o varias etapas para la degradación N_2O y/o NO_x .

5 19. Instalación para la preparación de ácido nítrico en la que tiene lugar una eliminación catalítica del N_2O formado en la oxidación catalítica de NH_3 en el gas del proceso así como una disminución adicional del contenido en N_2O y una reducción del contenido en NO_x en el gas residual dispuestas a continuación de la torre de absorción, caracterizada por al menos los siguientes elementos:

10 A) reactor para la oxidación catalítica de NH_3 con oxígeno para la generación de un gas del proceso con contenido en NO_x .

B) torre de absorción para la reacción del NO_x formado a partir del gas del proceso con un agente de absorción, preferiblemente agua, permaneciendo un gas residual con contenido en NO_x y N_2O ,

15 C) al menos un primer lecho de catalizador para la descomposición de N_2O que es recorrido por el gas del proceso y que está dispuesto en la dirección de flujo después de la oxidación catalítica de NH_3 y antes de la torre de absorción,

D) al menos un segundo lecho de catalizador para la reducción de NO_x y la disminución adicional de N_2O que es recorrido por gas residual y que está dispuesto en la dirección de flujo después de la torre de absorción, y

20 E) al menos un dispositivo para la alimentación de agente reductor gaseoso en el gas residual que está dispuesto en la dirección de flujo después de la torre de absorción y delante del segundo lecho de catalizador, en donde

25 F) el primer lecho de catalizador contiene un catalizador adecuado para la descomposición de N_2O , preferiblemente un catalizador que como componentes activos contiene óxidos de metales de transición y/u óxidos mixtos con contenido en metales de transición, preferiblemente óxidos mixtos con estructura de perovskita, con estructura similar a perovskita o con estructura de espinela, y/o metales nobles, y en donde

G) el segundo lecho de catalizador contiene un catalizador que contiene al menos zeolitas cargadas con hierro.

30 20. Instalación para la preparación de ácido nítrico según la reivindicación 19, caracterizada por que el material del catalizador del primer lecho de catalizador contiene óxidos con contenido en cobalto u óxidos mixtos como componentes activos y, en particular, es un material de catalizador que comprende un soporte poroso a base de un material inorgánico policristalino o vítreo, una capa funcional de óxido de cerio aplicada sobre el mismo y una capa aplicada sobre la anterior a base de un material con contenido en cobalto oxídico.

35 21. Instalación para la preparación de ácido nítrico según una de las reivindicaciones 19 a 20, caracterizada por que la altura de apilado del material del catalizador del primer lecho de catalizador asciende a 3-30 cm, preferiblemente a 5-20 cm, y de manera particularmente preferida a 10-20 cm.

40 22. Instalación para la preparación de ácido nítrico según una de las reivindicaciones 19 a 21, caracterizada por que el catalizador de zeolita cargado con hierro en el segundo lecho de catalizador es una zeolita de tipo MFI, BEA, FER, MOR, FAU y/o MEL, y de manera muy particularmente preferida es una zeolita cargada con hierro del tipo MFI y/o BEA y/o FER.