

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 532 743**

51 Int. Cl.:

**B01D 53/86** (2006.01)  
**B60L 1/00** (2006.01)  
**B60L 11/18** (2006.01)  
**B66F 9/075** (2006.01)  
**B01J 29/072** (2006.01)  
**B01J 29/46** (2006.01)  
**B01J 37/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.05.2011 E 11723248 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.12.2014 EP 2576019**

64 Título: **Procedimiento y dispositivo para la eliminación de NO<sub>x</sub> y N<sub>2</sub>O**

30 Prioridad:

**04.06.2010 DE 102010022755**

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

**31.03.2015**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SCHWEFER, MEINHARD;  
GROVES, MICHAEL;  
PERBANDT, CHRISTIAN y  
SIEFERT, ROLF**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 532 743 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 y dispositivo para la eliminación de NO<sub>x</sub> y N<sub>2</sub>O

La invención se refiere a un procedimiento, así como a un dispositivo para la eliminación catalítica de NO<sub>x</sub> y N<sub>2</sub>O.

5 En muchos procesos tales como, p. ej., procesos de combustión o en la preparación industrial de ácido nítrico o caprolactama resulta un gas de escape cargado con monóxido de nitrógeno NO, dióxido de nitrógeno NO<sub>2</sub> (designados conjuntamente como NO<sub>x</sub>), así como gas hilarante N<sub>2</sub>O. Mientras que NO y NO<sub>2</sub> son conocidos desde hace tiempo como compuestos con una relevancia eco-toxicológica (lluvia ácida, formación de niebla tóxica) y en todo el mundo están establecidos valores límites para sus emisiones máximas permitidas, el gas hilarante pasó a ser en los últimos años, en medida creciente, también el foco de la protección del medio ambiente, dado que este gas  
10 coopera, en una medida nada despreciable, a la degradación del ozono de la estratosfera y al efecto invernadero. Por lo tanto, por motivos de la protección del medio ambiente existe una acuciante necesidad de soluciones técnicas de eliminar las emisiones de gas hilarante junto con las emisiones de NO<sub>x</sub>.

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

15 En el caso de la reducción de NO<sub>x</sub> se ha de destacar la reducción catalítica selectiva (SCR) de NO<sub>x</sub> mediante amoníaco en presencia de catalizadores de TiO<sub>2</sub> con contenido en vanadio (véase, por ejemplo, G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp: Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol. 4, páginas 1633-1668, VCH Weinheim (1997)). Esta reducción puede ocurrir, en función del catalizador, a temperaturas de aprox. 150°C hasta aprox. 450°C y se hace funcionar a escala técnica preferiblemente entre 200°C y 400°C, en particular entre 250°C y 350°C. Es la variante más utilizada de la disminución de NO<sub>x</sub> de gases de escape de procesos industriales y posibilita una degradación de NO<sub>x</sub> mayor que 90%.  
20

También sobre la base de catalizadores de zeolita se encuentran procedimientos para la reducción de NO<sub>x</sub> que discurren utilizando diferentes agentes reductores. Junto a zeolitas intercambiadas con Cu (véase, p. ej., el documento EP-A-914.866) parecen de interés, ante todo, zeolitas con contenido en hierro para aplicaciones prácticas.

25 Así, el documento US-A-5.451.387 describe un procedimiento para la reducción catalítica selectiva de NO<sub>x</sub> con NH<sub>3</sub> a través de zeolitas intercambiadas con hierro que trabaja preferiblemente a temperaturas entre 200 y 550°C, en particular en torno a 400°C.

30 El documento EP-A-756.891 describe un procedimiento para la disminución de NO<sub>x</sub> mediante NH<sub>3</sub> en presencia de monolitos alveolares a base de zeolitas ZSM-5 con contenido en hierro. Como ventaja de los catalizadores de Fe-zeolita frente a catalizadores de DeNO<sub>x</sub> clásicos basados en V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> se menciona en este caso asimismo el intervalo ampliado de temperaturas de 200°C a 600°C.

Lo desventajoso de los catalizadores de Fe-zeolita para la reducción de NO<sub>x</sub> es, sin embargo, su disponibilidad y precio. Este último, comparado con catalizadores de DeNO<sub>x</sub> basados en V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> ampliamente difundidos y establecidos, es claramente superior.

35 A diferencia de la disminución de NO<sub>x</sub> en gases de escape, que está establecida desde hace muchos años en la técnica, existen para la eliminación de N<sub>2</sub>O sólo unos pocos procesos técnicos que, la mayoría de las veces, tienen como objetivo una degradación térmica o catalítica del N<sub>2</sub>O. Una perspectiva sobre los catalizadores, cuya idoneidad fundamental fue detectada para la degradación y para la reducción de gas hilarante, la proporciona Kapteijn et al. (Kapteijn F. et al., Appl. Cat. B: Environmental 9 (1996) 25-64). La descomposición catalítica de gas hilarante en N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> ofrece en este caso, frente a la reducción catalítica con agentes reductores elegidos tales como NH<sub>3</sub> o hidrocarburos, la ventaja de que no resultan costos por el consumo de agentes reductores. No obstante, puede alcanzarse una disminución eficaz de N<sub>2</sub>O a base de una descomposición catalítica, a diferencia de la reducción de N<sub>2</sub>O o también de NO<sub>x</sub>, efectivamente sólo a temperaturas mayores que 400°C, preferiblemente mayores que 450°C.  
40

45 Particularmente adecuados para la descomposición catalítica del N<sub>2</sub>O en N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> se manifiestan de nuevo catalizadores de zeolita cargada con metales de transición (documento US-A-5.171.553).

Como particularmente ventajosos se describen catalizadores de zeolita cargada con hierro (p. ej., en el documento EP-A-955.080 o WO-A-99/34.901). La actividad de los catalizadores de Fe-zeolita para la descomposición de N<sub>2</sub>O se aumenta en este caso considerablemente mediante la presencia simultánea de NO<sub>x</sub> tal como se expone

científicamente, por ejemplo, por Kögel et al, en Catalysis Communications 2 273-276 (2001) o por Perez-Ramirez et al. en Journal of Catalysis 208, 211-223 (2003).

5 También la eliminación combinada de  $\text{NO}_x$  y  $\text{N}_2\text{O}$  a base de una reducción catalítica del  $\text{NO}_x$  con  $\text{NH}_3$  (en una etapa de  $\text{DeNO}_x$ ) y una descomposición catalítica de  $\text{N}_2\text{O}$  en  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$  a través de catalizadores de zeolita con contenido en hierro (en una etapa de  $\text{DeN}_2\text{O}$ ) se describe en la bibliografía de patentes.

10 Así, por ejemplo, el documento DE 10 001 541 B4 reivindica un procedimiento para la eliminación de  $\text{NO}_x$  y  $\text{N}_2\text{O}$  a partir del gas residual de la producción de ácido nítrico, conduciéndose el gas de escape a purificar primeramente a través de una etapa de  $\text{DeNO}_x$  y acto seguido a través de una etapa de  $\text{DeN}_2\text{O}$  con catalizadores de zeolita cargada con hierro. En la etapa de  $\text{DeNO}_x$ , el contenido en  $\text{NO}_x$  se reduce hasta que se ajuste una relación  $\text{NO}_x/\text{N}_2\text{O}$  óptima de 0,001-0,5 que conduce a una degradación acelerada de  $\text{N}_2\text{O}$  en la subsiguiente etapa de  $\text{DeN}_2\text{O}$ .

15 La secuencia elegida de las etapas del proceso es en este caso muy ventajosa desde un punto de vista de la técnica del procedimiento o bien del proceso, dado que el procedimiento en el gas residual de la producción de ácido nítrico está dispuesto entre la torre de absorción y la turbina de gas residual en un perfil de temperaturas creciente; es decir, el gas residual presenta primeramente, antes de la entrada en la etapa de  $\text{DeNO}_x$ , una temperatura de entrada baja que asciende a  $< 400^\circ\text{C}$ , preferiblemente  $< 350^\circ\text{C}$ , de manera que también pueden utilizarse catalizadores de  $\text{DeNO}_x$  clásicos a base de  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ . Después de la etapa de  $\text{DeNO}_x$ , antes de la entrada en la etapa de  $\text{DeN}_2\text{O}$ , tiene entonces lugar un calentamiento (único) del gas residual hasta  $350\text{-}500^\circ\text{C}$ , de modo que es posible una descomposición catalítica eficaz de  $\text{N}_2\text{O}$ . El gas de escape es aportado entonces a una turbina de gas residual en la cual, bajo alivio de tensión y enfriamiento del gas de escape, tiene lugar una recuperación del contenido de calor del gas de escape.

20 También es posible una interconexión a la inversa de las dos etapas de procedimiento, es decir, en una secuencia en la que primero está prevista la degradación de  $\text{N}_2\text{O}$  y luego tiene lugar la degradación de  $\text{NO}_x$  tal como se enseña en el documento WO-A-01/51181.

25 Para ello, el gas de escape es conducido a una temperatura unitaria de  $< 500^\circ\text{C}$  a través de dos zonas de reacción con contenido en catalizadores de zeolita cargada con hierro, que pueden estar separadas o unidas entre sí en el espacio. En este caso, la descomposición de  $\text{N}_2\text{O}$  en la etapa de  $\text{DeN}_2\text{O}$  tiene lugar primeramente en el caso de un contenido en  $\text{NO}_x$  no reducido, es decir, bajo total aprovechamiento del efecto de  $\text{NO}_x$  co-catalítico sobre la descomposición de  $\text{N}_2\text{O}$ , y acto seguido, después de una adición intermedia de amoníaco, la reducción catalítica de  $\text{NO}_x$ . Dado que la reducción de  $\text{NO}_x$  debe discurrir preferiblemente a la misma temperatura que la descomposición de  $\text{N}_2\text{O}$ , en la etapa de  $\text{DeNO}_x$  pasan a emplearse asimismo catalizadores de Fe-zeolita que, a diferencia de los catalizadores de SCR clásicos tales como, p. ej., catalizadores basados en  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ , también pueden hacerse funcionar a temperaturas elevadas de  $> 400^\circ\text{C}$ . Con ello, no se requiere un enfriamiento intermedio del gas del proceso.

35 Por ejemplo, si por motivos de costes, se deseara recurrir, en lugar de a los catalizadores de Fe-zeolita, a catalizadores de SCR más económicos tales como catalizadores basados en  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ , sería necesario después de la etapa de  $\text{DeN}_2\text{O}$ , para el funcionamiento de la etapa de  $\text{DeNO}_x$ , por lo tanto siempre un enfriamiento del gas residual. Esto sería particularmente de gran ventaja, también en el caso de utilizar otros catalizadores de  $\text{DeNO}_x$  tales como, p. ej., catalizadores basados en Fe-zeolita, cuando, condicionado por el caso de aplicación concreto, por ejemplo en una instalación para la preparación de ácido nítrico según el denominado mono-procedimiento a presión media o, p. ej., en una instalación para la preparación de caprolactama se deseara o fuese necesaria una temperatura de salida baja después de la unidad de desnitrificación.

40 En este caso, el experto en la materia en el sector de la purificación de gases de escape se confronta con la siguiente problemática que parece ser muy desventajosa desde un punto de vista técnico y rentable del funcionamiento de una etapa de  $\text{DeNO}_x$  clásica a un bajo nivel de temperaturas dispuesto a continuación de una etapa de  $\text{DeN}_2\text{O}$  con contenido en catalizadores de Fe-zeolita.

45 Así, a saber, los catalizadores de Fe-zeolita determinan de manera conocida, tal como se muestra por Kögel et al. en Catalysis Communications 2 273-276 (2001) o por Perez-Ramirez et al. en Journal of Catalysis 208, 211-223 (2002), no sólo una aceleración de la descomposición de  $\text{N}_2\text{O}$ , sino, en presencia de  $\text{NO}_x$ , también un desplazamiento acelerado de la relación  $\text{NO}/\text{NO}_2$  o del grado de oxidación de  $\text{NO}_x$ . Este último se define como porción molar de  $\text{NO}_2$  en la cantidad molar total de  $\text{NO}_x$  (= suma de  $\text{NO}$  y  $\text{NO}_2$ ); es decir, cuanto mayor sea la temperatura de funcionamiento de la etapa de  $\text{DeN}_2\text{O}$ , tanto más rápido y tanto más se aproxima la relación  $\text{NO}/\text{NO}_2$  en la salida de la etapa a la posición de equilibrio termodinámicamente predeterminada.

Mientras que a temperaturas bajas de < 400°C predomina la formación de NO<sub>2</sub>, en el caso de temperaturas elevadas de > 400°C, en particular a T > 450°C, tiene lugar una formación preferida de NO (véase para ello la Fig. 1 que muestra las proporciones molares de NO y NO<sub>2</sub> en el equilibrio termodinámico a 1 bar abs partiendo de 500 ppm de NO, 500 ppm de NO<sub>2</sub>, 2% en vol. de O<sub>2</sub> y el resto N<sub>2</sub>).

- 5 La formación de NO<sub>2</sub> determinada a bajas temperaturas mediante la reacción de N<sub>2</sub>O con NO, de acuerdo con la siguiente ecuación de reacción (1), se vuelve crecientemente insignificante, dado que el NO<sub>2</sub> formado conforme a la siguiente ecuación de reacción (2) se degrada de nuevo muy rápidamente en NO.

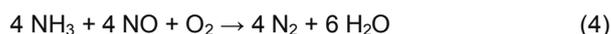
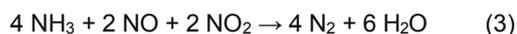


- 10 A la salida de la etapa de DeN<sub>2</sub>O se ajusta, por lo tanto, a temperaturas elevadas aquel grado de oxidación de NO<sub>x</sub> que corresponda al equilibrio termodinámico.

Esta relación es bien conocida por el experto en la materia y se describe, por ejemplo, en el artículo antes mencionado de Kögel et al. y Perez-Ramirez et al. Según Perez-Ramirez et al., Figura 5a en la pág. 215, en un gas de ensayo anhidro con 1,5 mbar de N<sub>2</sub>O y 0,4 mbar de NO<sub>x</sub>, a pesar de una formación intermedia de NO<sub>2</sub> de acuerdo con la ecuación de la reacción (1), a temperaturas > 700 K (correspondientes a > 427°C), también en el caso de una elevada velocidad espacial de 60.000 h<sup>-1</sup>, se ajusta una relación de NO/NO<sub>2</sub> que corresponde a una posición de equilibrio termodinámico. En el artículo antes mencionado de Kögel et al. se muestra en la Figura 1 que, partiendo de un gas de ensayo con contenido en agua que contiene 1000 ppm de N<sub>2</sub>O y 1000 ppm de NO, el equilibrio de NO<sub>x</sub> termodinámico se alcanza a una velocidad espacial de 15.000 h<sup>-1</sup> a partir de 400°C.

- 20 Esto significa que a la salida de una etapa de DeN<sub>2</sub>O a T > 400°C y una presión de 1 bar abs. se ha de partir de un grado de oxidación < 30% a T > 450°C, incluso de un grado de oxidación < 20%. Un grado de oxidación de este tipo es por lo general, sin embargo, extremadamente desfavorable para el funcionamiento de una etapa de DeNO<sub>x</sub>.

Así, de manera conocida, una etapa de DeNO<sub>x</sub> funciona de la mejor manera cuando la relación de NO/NO<sub>2</sub> = 1/1, es decir, el grado de oxidación ascienda a aprox. 50%. El experto en la materia habla en este caso de una denominada "casi SCR" (véase la siguiente ecuación de la reacción 3) que discurre mucho más rápida que la denominada "SCR estándar" (véase la siguiente ecuación de reacción 4) o la denominada "NO<sub>2</sub>-SCR" (véase la siguiente ecuación de reacción 5).



- 30 
$$4 \text{NH}_3 + 3 \text{NO}_2 \rightarrow 3,5 \text{N}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} \quad (5)$$

La dependencia de la velocidad de reacción del grado de oxidación de NO<sub>x</sub> es particularmente importante para el funcionamiento de una etapa de DeNO<sub>x</sub> a bajas temperaturas. Esto se cumple tanto en el caso de utilizar catalizadores de SCR clásicos tales como catalizadores de DeNO<sub>x</sub> basados en V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> tal como se describe, por ejemplo, por Koebel et al. en Catalysis Today 73, (2002), 239-247 (véase allí la Fig. 3), como también, por ejemplo, para catalizadores de DeNO<sub>x</sub> a base de hierro-zeolita.

De ello resulta que el funcionamiento de una etapa de DeNO<sub>x</sub> a bajas temperaturas < 400°C, preferiblemente < 350°C y, en particular, < 300°C, dispuesta a continuación de una descomposición de N<sub>2</sub>O a base de catalizadores de Fe-zeolita es extremadamente desventajoso, dado que la actividad de la reducción de NO<sub>x</sub>, es decir, el rendimiento del catalizador de DeNO<sub>x</sub> en la etapa de DeNO<sub>x</sub> se ve fuertemente perjudicado por el grado de oxidación de NO<sub>x</sub> desfavorable.

Este inconveniente puede compensarse sólo de forma relativa mediante un aumento de la cantidad de catalizador en la etapa de DeNO<sub>x</sub>, dado que para alcanzar tasas de degradación elevadas de NO<sub>x</sub> de, p. ej., > 80% o, preferiblemente, > 90%, en particular a concentraciones de entrada de NO<sub>x</sub> elevadas se requerirían cantidades no relativamente grandes de catalizador adicional. Estas pondrían en cuestión, en virtud de costes de inversión y de funcionamiento sobredimensionados, no sólo la rentabilidad del procedimiento, sino que, en muchos casos, no serían admisibles tampoco en virtud de premisas técnicas tales como disponibilidad de espacio o pérdida de presión admisible.

Misión de la presente invención es, con ello, proporcionar un procedimiento para la separación de  $N_2O$  y  $NO_x$  a partir de gases de escape mediante descomposición catalítica de  $N_2O$  mediante catalizadores de zeolita con contenido en hierro y mediante reducción catalítica del  $NO_x$  mediante agentes reductores, en el que la etapa de  $DeNO_x$ , dispuesta a continuación de la etapa de  $DeN_2O$ , se ha de hacer funcionar a temperaturas de entrada de  $T < 400^\circ C$ , preferiblemente  $< 350^\circ C$ , y en particular de  $T < 300^\circ C$  y que supere los inconvenientes arriba mencionados.

Además, es misión de la presente invención proporcionar un dispositivo con el que se pueda hacer funcionar el procedimiento precedentemente mencionado y que posibilite un ajuste sencillo y rentablemente favorable de los parámetros de servicio necesarios para la etapa de  $DeN_2O$  y la etapa de  $DeNO_x$ .

El problema arriba expuesto se resuelve debido a que a través de la etapa de  $DeN_2O$  con contenido en catalizadores de hierro-zeolita se conduce un gas de escape que presenta una cantidad seleccionada de agua y una relación seleccionada de  $N_2O$  a  $NO_x$ . En el caso de una elección o bien ajuste correspondiente de los demás parámetros de servicio resulta, con ello, en la salida de la etapa de  $DeN_2O$ , una mayor proporción de  $NO_2$  en el  $NO_x$  que la que corresponde al equilibrio termodinámico. Con ello se puede hacer funcionar la subsiguiente etapa de  $DeNO_x$  bajo condiciones de una "casi SCR".

Sorprendentemente, a saber, en el caso de una modelación o bien simulación cinética del equilibrio de  $NO_x$  y de la descomposición de  $N_2O$  asistida por  $NO_x$  en catalizadores de hierro-zeolita se encontró que, en presencia de grandes cantidades de agua en el gas de escape o en el caso de una relación elevada en exceso de  $N_2O$  a  $NO_x$  en el gas de escape o en el caso de una combinación de los dos factores, la posición del equilibrio de  $NO_x$  puede desplazarse o bien puede reducirse claramente la velocidad del ajuste del equilibrio de  $NO_x$ . Es decir, el equilibrio de  $NO_x$  es desplazado, por una parte, mediante la reacción del  $NO$  con  $N_2O$  (conforme a la ecuación de reacción 1), continuamente hacia el lado del  $NO_2$ , por otra parte, el  $NO_2$  de manera intermedia (así como posible  $NO_2$  previamente presente en la corriente de gas de entrada) reacciona en presencia de cantidades correspondientes de vapor de agua de una manera claramente más lenta para formar  $NO$  que en ausencia de vapor de agua. El ajuste de la posición de equilibrio termodinámico puede con ello retardarse claramente también a temperaturas elevadas, es decir, en un intervalo de temperaturas de  $400^\circ C$  a  $650^\circ C$ . Con ello, mediante el ajuste del tiempo de permanencia en la etapa de  $DeN_2O$ , es decir mediante la elección de la velocidad espacial, se puede ajustar un punto de funcionamiento en el que se alcancen al mismo tiempo elevadas tasas de degradación de  $N_2O$  al igual que también un elevado grado de oxidación de  $NO_x$  de  $> 30\%$ , preferiblemente de  $> 40\%$ , en particular de  $> 45\%$ .

En este caso, el ajuste de la velocidad espacial está limitado, conforme a lo esperado, no sólo hacia arriba por parte de la degradación mínima deseada de  $N_2O$  de  $> 80\%$ , preferiblemente de  $> 90\%$ , sino, sorprendentemente, también hacia abajo por parte de una degradación máxima de  $N_2O$  que, de acuerdo con la invención, asciende a  $< 98\%$ , preferiblemente a  $< 97\%$ , de manera particularmente preferida a  $< 95\%$ . Es decir, la velocidad espacial se ha de limitar hacia abajo de modo que a la salida de la etapa de  $DeN_2O$  quede siempre un resto significativo de  $N_2O$  en el gas de escape que, conforme a la ecuación de reacción (1), determine una formación continua de  $NO_2$ .

En conjunción con los demás parámetros de servicio, de esta forma se puede ajustar el grado de oxidación del  $NO_x$  a la salida de la etapa de  $DeN_2O$ , desviándose del equilibrio termodinámico, a un valor de 30-70%, preferiblemente de 40-65%, y de manera particularmente preferida de 45-60%, de modo que una etapa de  $DeNO_x$ , dispuesta a continuación a baja temperatura, se puede hacer funcionar para formar una etapa de  $DeN_2O$  con contenido en catalizadores de Fe-zeolita. En este caso, el grado de oxidación de  $NO_x$  está definido como la relación de la cantidad molar de  $NO_2$  a la cantidad total molar de  $NO_x$ .

La invención se refiere a un procedimiento para disminuir el contenido de  $NO_x$  y  $N_2O$  en gases con contenido en  $NO_x$  y  $N_2O$ , con las etapas

a) conducción de una corriente gaseosa con contenido en  $N_2O$ ,  $NO_x$  y agua para reducir el contenido en  $N_2O$  mediante descomposición del  $N_2O$  en nitrógeno y oxígeno en una etapa de  $DeN_2O$  que contiene un catalizador de zeolita cargada con hierro, presentando la corriente gaseosa con contenido en  $N_2O$ ,  $NO_x$  y agua, a la entrada en la etapa de  $DeN_2O$ , un contenido en agua entre 1,0 y 10% en vol., ascendiendo la relación de la cantidad molar de  $N_2O$  que entra en la etapa de  $DeN_2O$  a la cantidad molar de  $NO_x$  que sale de la etapa de  $DeN_2O$ , al menos a 1,0, o presentando la corriente gaseosa con contenido en  $N_2O$ ,  $NO_x$  y agua, a la entrada en la etapa de  $DeN_2O$ , un contenido en agua entre 0,1 y menos de 1,0% en vol., ascendiendo la relación de la cantidad molar de  $N_2O$  que penetra en la etapa de  $DeN_2O$  a la cantidad de molar de  $NO_x$  que sale de la etapa de  $DeN_2O$  al menos a 1,5, estando ajustada la temperatura de la corriente gaseosa en la etapa de  $DeN_2O$  a un valor entre  $400^\circ C$  y  $650^\circ C$ , estando ajustada la presión en la etapa de  $DeN_2O$  a un valor entre 1 y 50 bar abs., y estando ajustada la velocidad espacial en la etapa de  $DeN_2O$  a un valor tal que en la etapa de  $DeN_2O$  resulta una degradación de  $N_2O$  de 80% a 98%, con la

condición adicional de que el grado de oxidación de  $\text{NO}_x$  en la salida de la etapa  $\text{DeN}_2\text{O}$  ascienda al menos a 30%,

b) aportación de la corriente gaseosa que sale de la etapa de  $\text{DeN}_2\text{O}$  a un dispositivo de enfriamiento, y enfriamiento de la corriente gaseosa al recorrer este dispositivo hasta una temperatura por debajo de 400°C,

c) aportación de la corriente gaseosa que sale del dispositivo de enfriamiento a una etapa de  $\text{DeNO}_x$  para la reducción catalítica de  $\text{NO}_x$  con un agente reductor en presencia de un catalizador de  $\text{DeNO}_x$ , añadiéndose a la corriente gaseosa, visto en la dirección de flujo, después de abandonar la etapa de  $\text{DeN}_2\text{O}$  y antes de recorrer el catalizador de  $\text{DeNO}_x$ , una cantidad de agente reductor tal que es suficiente con el fin de reducir toda la proporción de  $\text{NO}_x$ .

Preferiblemente, la relación de la cantidad molar de  $\text{N}_2\text{O}$  que entra en la etapa de  $\text{DeN}_2\text{O}$  a la cantidad molar de  $\text{NO}_x$  que sale de la etapa de  $\text{DeN}_2\text{O}$  asciende, independientemente del contenido en agua del gas de escape, al menos a 1,5. Particularmente preferidas son relaciones de  $\text{N}_2\text{O}/\text{NO}_x$  del gas con contenido en  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_x$  y agua de al menos 2, en particular de al menos 5.

La relación  $\text{N}_2\text{O}/\text{NO}_x$  puede calcularse mediante la determinación de la cantidad molar o bien de la concentración molar de  $\text{N}_2\text{O}$  a la entrada de la etapa de  $\text{DeN}_2\text{O}$  y mediante la determinación de la cantidad molar o bien de la concentración molar de  $\text{NO}_x$  a la salida de la etapa de  $\text{DeN}_2\text{O}$ .

Gases adecuados para el procedimiento de acuerdo con la invención presentan, ya antes de la entrada en la etapa de  $\text{DeN}_2\text{O}$ , la relación requerida de  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{NO}_x$ , o esta relación se ha de ajustar mediante medidas adecuadas.

Preferiblemente, el ajuste de la relación  $\text{N}_2\text{O}/\text{NO}_x$  adecuada tiene lugar mediante reducción química catalítica de una parte del  $\text{NO}_x$  contenido en la corriente de gas de escape en la propia etapa de  $\text{DeN}_2\text{O}$ . Para ello, una parte de agente reductor correspondiente a la parte a reducir del  $\text{NO}_x$  se alimenta a la corriente gaseosa de entrada a la etapa de  $\text{DeN}_2\text{O}$  hasta que esté ajustada la relación  $\text{N}_2\text{O}/\text{NO}_x$  deseada. La presencia del agente reductor no afecta de manera digna de mención a la degradación del  $\text{N}_2\text{O}$ , dado que la velocidad de la reducción de  $\text{NO}_x$  es órdenes de magnitud mucho mayor que la velocidad de la descomposición de  $\text{N}_2\text{O}$ . Las cantidades de agente reductor requeridas para el ajuste de la relación  $\text{N}_2\text{O}/\text{NO}_x$  deseada dependen del tipo de agente reductor, así como de la cantidad deseada de  $\text{NO}_x$  a degradar, y pueden calcularse mediante experimentos rutinarios por parte del experto en la materia.

Al igual que la relación  $\text{N}_2\text{O}/\text{NO}_x$ , también el contenido en agua del gas con contenido en  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_x$  y agua antes de la entrada en la etapa de  $\text{DeN}_2\text{O}$  se ha de ajustar, mediante medidas adecuadas, al valor de acuerdo con la invención, en la medida en que la corriente gaseosa no contenga ya agua suficiente.

Así, muchos gases de escape presentan ya contenidos en agua superiores a 0,1% en vol. y, con ello, pueden emplearse sin medidas adicionales. Preferiblemente, el contenido en agua del gas con contenido en  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{NO}_x$  antes de la entrada de la etapa de  $\text{DeN}_2\text{O}$  se ajusta a un valor entre 0,5 y 10% en vol. Particularmente preferidos son valores entre 1% en vol. y 5% en vol., y muy particularmente preferidos son valores entre 2% en vol. y 5% en vol.

De acuerdo con la experiencia, un contenido en agua incrementado tal como se utiliza preferiblemente en el procedimiento de acuerdo con la invención es inofensivo en la etapa de  $\text{DeNO}_x$  dispuesta a continuación, es decir, el rendimiento de la etapa de  $\text{DeNO}_x$  no se ve significativamente perjudicado. Esto es válido tanto en el caso de utilizar catalizadores de SCR clásicos tales como, p. ej., catalizadores de  $\text{DeNO}_x$  basados en  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ , como también para catalizadores de Fe-zeolita.

El contenido en agua del gas con contenido en  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_x$  y agua puede ajustarse, antes de la entrada en la etapa de  $\text{DeN}_2\text{O}$ , de un modo diferente. Una posibilidad es ajustar este contenido mediante la adición de vapor de agua y/o mediante la adición de agua en forma líquida. Además, está previsto preferiblemente ajustar el contenido en agua mediante la introducción de los gases de escape procedentes de una etapa de combustión en la que se quema hidrógeno y/o compuestos con contenido en hidrógeno. Finalmente, el experto en la materia tiene la posibilidad de conducir la corriente gaseosa con contenido en  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{NO}_x$  a través un dispositivo de carga que, por ejemplo, es un saturador o una torre de absorción. En este caso, se puede tratar de una torre de absorción empleada habitualmente en instalaciones para la preparación de ácido nítrico o instalaciones para la preparación de caprolactama para la absorción de  $\text{NO}_x$ . También es posible una combinación de diferentes medidas / dispositivos para el ajuste del contenido en agua. En este caso, juegan un papel los más diversos parámetros en el dispositivo de carga de agua tal como la presión reinante, la temperatura y la velocidad de paso del medio de carga, al igual que del gas con contenido en  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{NO}_x$ . El experto en la materia elegirá aquellos parámetros de manera correspondiente al contenido en agua a ajustar en virtud de su conocimiento científico.

- De acuerdo con la invención, en la etapa de DeN<sub>2</sub>O se emplean catalizadores de zeolita cargada con hierro. En este caso, se trata preferiblemente de zeolitas elegidas del grupo de los tipos MFI, BEA, FER, MOR y MEL, o mezclas de las mismas, preferiblemente del tipo BEA o MFI, de manera particularmente preferida se trata de una zeolita ZSM-5. Importante en este caso es que las zeolitas empleadas presenten una elevada estabilidad hidrotérmica. Esta propiedad distingue en particular a las denominadas zeolitas “de alto contenido en sílice” que, con ello, son particularmente preferidas.
- Datos más precisos en cuanto a la constitución o estructura de las zeolitas empleadas preferiblemente de acuerdo con la invención se dan en Atlas of Zeolite Structure Types, Elsevier, 4ª edición revisada 1996, a la que se hace aquí referencia expresa.
- En el procedimiento de acuerdo con la invención está incluido también el empleo de aquellas zeolitas en las que el aluminio de la red está parcialmente reemplazado por uno o varios elementos elegidos de B, Be, Ga, Fe, Cr, V, As, Sb y Bi. Asimismo incluido está el empleo de zeolitas en las que el silicio de la red está sustituido de modo isomorfo con uno varios elementos, por ejemplo está reemplazado por uno o varios elementos elegidos de Ge, Ti, Zr y Hf.
- De manera muy particularmente preferida pasan a emplearse en la etapa de DeN<sub>2</sub>O catalizadores que han sido tratados con vapor de agua (catalizadores “tratados con vapor de agua”). Mediante un tratamiento de este tipo se desalumina la red de las zeolitas; este tratamiento es en sí conocido por el experto en la materia. Preferiblemente, en la etapa de DeN<sub>2</sub>O se emplean catalizadores de zeolita tratada de modo hidrotérmico que ha sido cargada con hierro y en los que la relación de aluminio extra de la red a aluminio de la red asciende al menos a 1 : 2, preferiblemente a 1 : 2 hasta 20 : 1.
- Catalizadores utilizados de acuerdo con la invención contienen habitualmente otros aditivos conocidos por el experto en la materia tales como, p. ej., aglutinantes, por ejemplo aluminosilicatos o boehmita. Catalizadores utilizados de acuerdo con la invención se basan preferiblemente en zeolitas en las que se incorporó hierro mediante intercambio de iones con un cuerpo sólido. Habitualmente, para ello se parte de zeolitas de amonio adquiribles en el comercio (p. ej. NH<sub>4</sub>-ZSM-5) y de las correspondientes sales de hierro (p. ej. FeSO<sub>4</sub> x 7 H<sub>2</sub>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. 1984 (1999) 249-256; documento EP-A-0 955 080). A estas citas bibliográficas se hace con ello expresa referencia. Los polvos de catalizador obtenidos se calcinan a continuación en un horno de cámara al aire a temperaturas en el intervalo de 400°C a 650°C. Después de la calcinación, las zeolitas con contenido en hierro se lavan intensamente en agua destilada y, después de separar por filtración las zeolitas, se secan. 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.
- El catalizador puede presentarse en forma de cuerpos moldeados de tamaño y geometría arbitrarios, preferiblemente en geometrías que presenten una relación elevada de superficie a volumen y en cuyo paso se genere una pérdida de presión lo más baja posible.
- Son típicas todas las geometrías conocidas en la catálisis tales como, p. ej., cilindros, cilindros huecos, cilindros de múltiples agujeros, anillos, fragmento de granulado, trilóbulos o estructuras alveolares.
- El contenido en hierro de la zeolita con contenido en hierro utilizada en la etapa de DeN<sub>2</sub>O puede oscilar, referido a la masa de zeolita, dentro de amplios intervalos, por ejemplo puede ascender hasta 25%, pero preferiblemente a 0,1 hasta 10% y, en particular, a 2 hasta 7%.
- En la etapa de DeN<sub>2</sub>O la temperatura en el procedimiento de acuerdo con la invención oscila en el intervalo de 400 a 650°C, preferiblemente de 425 a 600°C, y en particular de 450 a 550°C.
- En la etapa de DeN<sub>2</sub>O, la presión en el procedimiento de acuerdo con la invención oscila en el intervalo de 1 a 50 bar abs., preferiblemente de 1 a 25 bar abs., de manera particularmente preferida de 4 a 15 bar abs. En este caso, una elevada presión de servicio en la etapa de DeN<sub>2</sub>O reduce la cantidad de catalizador requerida para la descomposición de N<sub>2</sub>O. Una presión elevada, con parámetros de servicio por lo demás iguales, conduce a un mayor grado de oxidación de NO<sub>x</sub> a la salida de la etapa de DeN<sub>2</sub>O.
- La cantidad de catalizador en la etapa de DeN<sub>2</sub>O debe estar dimensionada de modo que se alcance el grado de degradación deseado en N<sub>2</sub>O, el cual afecta, por su parte, al grado de oxidación deseado de NO<sub>x</sub> a la salida de esta etapa.
- El lecho del reactor de la etapa de DeN<sub>2</sub>O se carga preferiblemente con catalizador de manera que - referido a la corriente de gas que penetra - resulta en cada caso una velocidad espacial de entre 2.000 y 50.000 h<sup>-1</sup>,

preferiblemente una velocidad espacial de entre 2.500 y 25.000 h<sup>-1</sup>, y de manera particularmente preferida una velocidad espacial de entre 3.000 y 20.000 h<sup>-1</sup>, y lo más preferido una velocidad espacial de entre 4.000 y 15.000 h<sup>-1</sup>. En este caso, en el marco de esta descripción se entiende por la expresión velocidad espacial el cociente de partes en volumen de mezcla gaseosa (medido a 273,15 K y 1,01325 bara) por hora referido a una parte en volumen de catalizador. Por consiguiente, la velocidad espacial puede ajustarse a través de la corriente en volumen del gas y/o a través de la cantidad de catalizador.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, los parámetros del procedimiento en la etapa de DeN<sub>x</sub>O, es decir, velocidad espacial, temperatura y presión se eligen en el marco de los intervalos arriba indicados para estos parámetros del procedimiento de manera que para un gas con un contenido en agua dado y una relación de N<sub>2</sub>O y NO<sub>x</sub> a la salida de la etapa de DeN<sub>2</sub>O resulta una conversión del N<sub>2</sub>O entre 80% y 98%, preferiblemente entre 85% y 97%, y de manera muy particularmente preferida entre 90% y 95%. No ha de tener lugar una degradación completa del N<sub>2</sub>O. Un funcionamiento de la etapa de DeN<sub>2</sub>O bajo estas condiciones asegura que a la salida de esta etapa esté presente el grado de oxidación de NO<sub>x</sub> deseado, de modo que la etapa de DeNO<sub>x</sub> dispuesta a continuación pueda ser hecha funcionar, a pesar de bajas temperaturas de funcionamiento, con la eficiencia deseada.

Una forma de realización preferida de la invención prevé que el gas con contenido en N<sub>2</sub>O, NO<sub>x</sub> y agua sea calentado, antes de la entrada en la etapa de DeN<sub>2</sub>O, a través de un dispositivo calefactor, en particular a través de un intercambiador de calor, hasta una temperatura entre 400°C y 650°C. Entre otros, como dispositivo calefactor pueden servir también calefactores eléctricos o quemadores de cualquier tipo, en particular quemadores catalíticos. Los quemadores ofrecen la posibilidad adicional de regular el contenido de agua en el gas con contenido en N<sub>2</sub>O y NO<sub>x</sub>.

Para la separación del NO<sub>x</sub> en la etapa de DeNO<sub>x</sub> dispuesta a continuación, la corriente de gas debe ser enfriada después de su salida de la etapa de DeN<sub>2</sub>O, dado que la etapa de DeNO<sub>x</sub> se hace funcionar a bajas temperaturas. Para ello se pueden emplear dispositivos de enfriamiento arbitrarios, conocidos por el experto en la materia. Preferiblemente, el experto en la materia elige dispositivos de enfriamiento que permitan la recuperación de una parte del calor retirado de la corriente de gas de escape, por ejemplo intercambiadores de calor.

Ventajosamente, la corriente gaseosa resultante de la etapa de DeN<sub>2</sub>O es aportada a un dispositivo de enfriamiento que permite la transferencia del calor entregado al gas con contenido en N<sub>2</sub>O, NO<sub>x</sub> y agua antes de la entrada a la etapa de DeN<sub>2</sub>O, pudiendo calentarse este gas hasta una temperatura entre 400°C y 650°C. De manera muy particularmente preferida, para ello se emplea un recuperador.

En una ejecución preferida adicional de la invención, el intercambiador de calor es puenteado de modo que una corriente parcial del gas con contenido en N<sub>2</sub>O, NO<sub>x</sub> y agua o, a elección, incluso toda la corriente de gas, puede ser conducida junto al intercambiador de calor. En este caso, la cantidad de esta corriente (parcial) se regula a través de una válvula. Por consiguiente, la temperatura a la entrada de la etapa de DeN<sub>2</sub>O puede ajustarse también en el caso de diferentes modos de funcionamiento de la instalación, con el fin de obtener el grado de reacción de N<sub>2</sub>O óptimo para la subsiguiente etapa de DeNO<sub>x</sub> y, con ello, el grado de oxidación de NO<sub>x</sub> óptimo. Preferiblemente, la corriente gaseosa resultante antes de la entrada en la etapa de DeN<sub>2</sub>O es aportada a un dispositivo calefactor, que es particularmente un quemador, y se calienta a través de éste antes de la entrada en la etapa de DeN<sub>2</sub>O, aportándose eventualmente vapor de agua.

En el caso del funcionamiento del procedimiento de acuerdo con la invención en combinación con algunas instalaciones, por ejemplo con instalaciones para la preparación de caprolactama, pueden ser necesarias medidas particulares para la protección del catalizador utilizado en la etapa de DeN<sub>2</sub>O. En instalaciones para la preparación de caprolactama, la torre de absorción es hecha funcionar a menudo con una disolución tampón con contenido en fosfato como agente de absorción para el NO<sub>x</sub>. En este caso, existe la posibilidad de que gotas del agente de absorción sean arrastradas de la corriente de gas residual que ha de ser purificada a través del procedimiento de acuerdo con la invención. Esto conlleva el peligro de que el ácido fosfórico o bien los fosfatos arrastrados puedan depositarse en los aparatos dispuestos a continuación, al igual que también en la interconexión de acuerdo con la invención. Con ello, existe la posibilidad de desactivar, ante todo, el catalizador de la etapa de DeN<sub>2</sub>O. Con el fin de evitar este peligro, en una forma de realización preferida, se antepone a la etapa de DeN<sub>2</sub>O un lecho protector que se compone de cuerpos a granel o empaquetamientos de cuerpos moldeados que contienen óxido de aluminio. Este lecho protector liga el ácido fosfórico o bien sus sales y protege al catalizador de hierro-zeolita de la etapa de DeN<sub>2</sub>O. Preferiblemente, esta carga se compone de nódulos de óxido de aluminio porosos tales como, por ejemplo, un producto extrudido anular. Con ello se garantiza el efecto protector, debido a que el óxido de aluminio reacciona con ácido fosfórico o bien las correspondientes sales de amonio del ácido fosfórico para formar fosfato de aluminio que es estable bajo las condiciones de servicio reinantes.

En la zona entre la salida del gas de la etapa de DeN<sub>2</sub>O y hasta directamente antes del lecho de catalizador de la etapa de DeNO<sub>x</sub>, el gas empobrecido en N<sub>2</sub>O es mezclado con un agente reductor para NO<sub>x</sub>. En este caso, se puede tratar de cualquier sustancia que sea conocida por el experto en la materia y que presente una elevada actividad para la reducción de NO<sub>x</sub>. Estos pueden ser, por ejemplo, agentes reductores con contenido en nitrógeno. Como agentes reductores con contenido en nitrógeno puede recurrirse a compuestos arbitrarios, siempre que éstos sean adecuados para la reducción de NO<sub>x</sub>. Ejemplos son azanos, derivados de hidroxilo de azanos, así como aminas, oximas, carbamatos, urea o derivados de urea. Ejemplos de azanos son hidrazina, y muy particularmente amoníaco. Un ejemplo de un derivado de hidroxilo de azanos es hidroxilamina. Ejemplos de aminas son aminas alifáticas primarias tal como metilamina. Un ejemplo de carbamatos es carbamato de amonio. Ejemplos de derivados de urea son ureas N,N'-sustituidas tales como N,N'-dimetilurea. Ureas y derivados de urea se emplean preferiblemente en forma de disoluciones acuosas.

De manera particularmente preferida, se emplea amoníaco como agente reductor para NO<sub>x</sub>.

El agente reductor se añade en cantidades que se requieran para la reducción del NO<sub>x</sub> en una medida deseada en la etapa de DeNO<sub>x</sub>. Se pretende una reducción del contenido en NO<sub>x</sub> en torno a > 80%, preferiblemente > 90%, de manera muy particularmente preferida > 95%, en particular entre 95% y 100%. Las cantidades de agente reductor requeridas para ello dependen del tipo de agente reductor y pueden ser calculadas mediante experimentos rutinarios por parte del experto en la materia.

En el caso de amoníaco como agente reductor para el NO<sub>x</sub> se utilizan habitualmente 0,8 a 1,5, preferiblemente 0,9 a 1,4, de manera particularmente preferida 1,0 a 1,2 partes molares de amoníaco, referidas a la parte molar de NO<sub>x</sub> a reducir.

El modo de la incorporación de los agentes reductores en la corriente gaseosa a tratar es libremente configurable en el sentido de la invención. El agente reductor puede incorporarse en forma de un gas o también de un líquido o bien disolución acuosa que se evapora en la corriente gaseosa a tratar. La alimentación en la corriente gaseosa a tratar tiene lugar mediante un dispositivo de introducción adecuado tal como, p. ej., mediante una correspondiente válvula de presión o mediante toberas configuradas de manera correspondiente. Preferiblemente, en la tubería para la corriente gaseosa a tratar puede estar previsto, aguas abajo del dispositivo de introducción, un mezclador que fomenta la mezcladura a fondo de la corriente gaseosa a purificar con el agente reductor aportado. En el caso de utilizar diferentes agentes reductores, la aportación e introducción en el gas a purificar puede tener lugar por separado o conjuntamente.

El agente reductor se incorpora en la dirección de flujo antes de la etapa de DeNO<sub>x</sub> o bien antes del lecho de catalizador de la etapa de DeNO<sub>x</sub> y después de la etapa de DeN<sub>2</sub>O.

En las variantes de procedimiento, en las que una parte del NO<sub>x</sub> presente ya debe ser degradada en la etapa de DeN<sub>2</sub>O, con el fin de ajustar la relación N<sub>2</sub>O/NO<sub>x</sub> deseada en la etapa de DeN<sub>2</sub>O, el agente reductor se incorpora adicionalmente en la dirección de flujo antes de la etapa de DeN<sub>2</sub>O o bien antes del (primer) lecho de catalizador de la etapa de DeN<sub>2</sub>O.

En la etapa de DeNO<sub>x</sub> pasan a emplearse catalizadores de DeNO<sub>x</sub> que fomentan la reacción química de NO<sub>x</sub> con agentes reductores y cuya capacidad de rendimiento depende del grado de oxidación de NO<sub>x</sub> de la corriente gaseosa que penetra. Se prefieren catalizadores de DeNO<sub>x</sub> clásicos (catalizadores SCR), en particular aquellos que contienen metales de transición y/u óxidos de metales de transición tales como, p. ej., óxidos de hierro, níquel, cobre, cobalto, manganeso, rodio, renio o vanadio, o platino metálico, oro o paladio, así como mezclas de dos o más de estos compuestos. De manera particularmente preferida, se emplean catalizadores a base de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> o catalizadores basados en zeolita, en particular zeolitas cargadas con cobre o con hierro.

Al igual que los catalizadores de DeN<sub>2</sub>O, también los catalizadores de DeNO<sub>x</sub> pueden presentarse como cuerpos moldeados de tamaño y geometría arbitrarios y presentar las geometrías preferidas mencionadas para los catalizadores de DeN<sub>2</sub>O.

La realización de los lechos de catalizador en la etapa de DeN<sub>2</sub>O y la etapa de DeNO<sub>x</sub> es libremente configurable. Éstos pueden presentarse, por ejemplo, en forma de un reactor de tubos axialmente recorrido o de un reactor de tipo cesta radial, recorrido radialmente, o de un "reactor de flujo lateral" lateralmente recorrido. También pueden presentarse en una etapa varios lechos de catalizador conectados uno tras otro.

En la etapa de DeNO<sub>x</sub>, la temperatura en el procedimiento de acuerdo con la invención es menor que 400°C, preferiblemente oscila entre 180 y 380°C, preferiblemente entre 200 y 350°C, y de manera particularmente preferida entre 200 y 300°C.

5 En la etapa de DeNO<sub>x</sub>, la presión en el procedimiento de acuerdo con la invención oscila en el intervalo de 1 a 50 bar abs., preferiblemente de 1 a 25 bar abs., de manera particularmente preferida de 4 a 15 bar abs. En este caso, una elevada presión de servicio en la etapa de DeNO<sub>x</sub> reduce la cantidad de catalizador requerida para la reducción de NO<sub>x</sub>. Una presión elevada, bajo parámetros de funcionamiento por lo demás iguales, conduce, por lo general, a un grado de degradación incrementado de NO<sub>x</sub> a la salida de la etapa de DeNO<sub>x</sub>.

10 El lecho del reactor de la etapa de DeNO<sub>x</sub> se carga preferiblemente con catalizador de manera que - referido a la corriente gaseosa que penetra - resulta en cada caso una velocidad espacial que, bajo los valores de temperatura y presión dados, determina en esta etapa una reducción del contenido en NO<sub>x</sub> presente a la entrada de esta etapa de al menos 80%. Velocidades espaciales típicas en la etapa de DeNO<sub>x</sub> oscilan en el intervalo entre 2.000 y 200.000 h<sup>-1</sup>, preferiblemente entre 5.000 y 100.000 h<sup>-1</sup>, y de manera particularmente preferida entre 10.000 y 50.000 h<sup>-1</sup>. La velocidad espacial puede ajustarse, al igual que también en la etapa de DeN<sub>2</sub>O, a través del caudal volumétrico del gas y/o a través de la cantidad de catalizador.

15 En el procedimiento de acuerdo con la invención, los parámetros de procedimiento en la etapa de DeNO<sub>x</sub>, es decir velocidad espacial, temperatura y presión en el marco de los intervalos arriba indicados para estos parámetros de procedimiento, se eligen de manera que para un gas con un grado de oxidación de NO<sub>x</sub> dado y con una adición correspondiente de agente reductor para NO<sub>x</sub> a la salida de la etapa de DeNO<sub>x</sub> resulta una reducción de la cantidad de NO<sub>x</sub> de al menos 80%.

La invención se refiere también a un dispositivo particularmente configurado que puede emplearse, en particular, para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención.

20 En este caso, se trata de un dispositivo para disminuir el contenido de NO<sub>x</sub> y N<sub>2</sub>O en gases con contenido en NO<sub>x</sub>, N<sub>2</sub>O y agua, que comprende los elementos:

- A) dispositivo (2) para el ajuste del contenido en agua de la corriente gaseosa (1) con contenido en NO<sub>x</sub> y N<sub>2</sub>O,
- 25 B) etapa de DeN<sub>2</sub>O (3) dispuesta aguas abajo del dispositivo (2) para disminuir el contenido en N<sub>2</sub>O de la corriente gaseosa que contiene un catalizador de zeolita cargada con hierro,
- C) dispositivo de enfriamiento (4) dispuesto aguas abajo de la etapa de DeN<sub>2</sub>O (3) para el enfriamiento de la corriente gaseosa (5) que abandona la etapa de DeN<sub>2</sub>O,
- D) etapa de DeNO<sub>x</sub> (6) dispuesta aguas abajo del dispositivo de enfriamiento (4) que contiene un catalizador de DeNO<sub>x</sub> para disminuir el contenido en NO<sub>x</sub> de la corriente gaseosa, y
- 30 E) tubería de alimentación (7) para la introducción de agente reductor para NO<sub>x</sub> en la corriente gaseosa (5) que abandona la etapa de DeN<sub>2</sub>O, que está dispuesta entre la salida de la etapa de DeN<sub>2</sub>O (3) y aguas arriba delante del catalizador de DeNO<sub>x</sub> de la etapa de DeNO<sub>x</sub> (6).

35 En una variante preferida, el dispositivo de acuerdo con la invención comprende un dispositivo de enfriamiento (4) para la corriente gaseosa (5) que abandona la etapa de DeN<sub>2</sub>O, que está acoplado térmicamente con un dispositivo de calentamiento (8) para la corriente gaseosa (1) con contenido en N<sub>2</sub>O, NO<sub>x</sub> y agua, con el fin de calentar esta corriente gaseosa (1) antes de su introducción en la etapa de DeN<sub>2</sub>O (3) y con el fin de enfriar la corriente gaseosa (5) que abandona la etapa de DeN<sub>2</sub>O antes de su introducción en la etapa de DeNO<sub>x</sub> (6). En este caso, se trata preferiblemente de un intercambiador de calor, y de manera muy particularmente preferida de un recuperador.

40 En otra variante preferida, el dispositivo de acuerdo con la invención comprende un dispositivo para ajustar el contenido en agua de la corriente gaseosa (1) con contenido en NO<sub>x</sub>, N<sub>2</sub>O y agua, que es un quemador (9), en el que se quema gas combustible (10) con contenido en hidrógeno y/o compuestos con contenido en hidrógeno junto con gas (11) con contenido en oxígeno, en particular aire, y cuyos gases de escape (12) se introducen en la tubería de alimentación de la corriente gaseosa (1) con contenido en NO<sub>x</sub>, N<sub>2</sub>O y agua hacia la etapa de DeN<sub>2</sub>O.

45 En otra variante particularmente preferida, el dispositivo de acuerdo con la invención comprende una conexión (13) prevista aguas arriba del dispositivo de calentamiento (8) desde la tubería de alimentación para la corriente gaseosa (1) con contenido en N<sub>2</sub>O, NO<sub>x</sub> y agua, con la que puede ser introducida una parte de la corriente gaseosa (1) o toda la corriente gaseosa (1) directamente en la etapa de DeN<sub>2</sub>O (3), y en donde esta conexión (13) está provista de una válvula (14) con la que se puede controlar la parte de la corriente gaseosa (1) que pasa por el dispositivo de calentamiento (8) o bien que puede regularse en función de la temperatura de la corriente gaseosa que penetra en la etapa de DeN<sub>2</sub>O.

50 Todavía otra variante particularmente preferida se refiere a un dispositivo de acuerdo con la invención, en el que, dispuesta directamente delante del catalizador de la etapa de DeNO<sub>x</sub> (6), está prevista una tubería de alimentación (7) para la introducción de agente reductor para NO<sub>x</sub> en la corriente gaseosa (5) que sale de la etapa de DeN<sub>2</sub>O (3),

estando previsto un mezclador preferiblemente en la tubería de alimentación de la corriente gaseosa en la etapa de DeNO<sub>x</sub> aguas abajo con respecto a la tubería de alimentación (7).

5 Todavía otra variante particularmente preferida se refiere a un dispositivo de acuerdo con la invención, en el que, dispuesta directamente delante del catalizador de la etapa de DeN<sub>2</sub>O (3), está prevista una tubería de alimentación (17) para la introducción de agente reductor para NO<sub>x</sub> en la corriente gaseosa (1) con contenido en N<sub>2</sub>O, NO<sub>x</sub> y agua, estando previsto un mezclador preferiblemente en la tubería de alimentación de la corriente gaseosa en la etapa de DeN<sub>2</sub>O aguas abajo con respecto a la tubería de alimentación (17).

10 La instalación de acuerdo con la invención está configurada de modo que el al menos un catalizador de la etapa de DeN<sub>2</sub>O es una zeolita cargada con hierro. En el caso de las zeolitas se trata preferiblemente del tipo MFI, BEA, FER, MOR y/o MEL, y de manera particularmente preferida de ZSM-5.

Se prefiere un dispositivo en donde al catalizador de zeolita cargada con hierro de la etapa de DeN<sub>2</sub>O (3) está antepuesto un lecho protector que se compone de un empaquetamiento o carga de cuerpos moldeados con contenido en óxido de aluminio.

15 Asimismo se prefiere un dispositivo, en donde el catalizador de DeNO<sub>x</sub> en la etapa de DeNO<sub>x</sub> (6) es un catalizador SCR con contenido en metales de transición, o un catalizador de zeolita cargada con hierro o con cobre, en particular un catalizador SCR a base de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub>.

Seguidamente se ha de explicar con mayor detalle a modo de ejemplo la interconexión de acuerdo con la invención con ayuda de dos figuras, sin que con ello se pretenda una limitación. Muestran:

20 Fig. 2: un croquis del procedimiento de acuerdo con la invención y de la instalación para disminuir el contenido de NO<sub>x</sub> y N<sub>2</sub>O en gases tales como gases del proceso o gases de escape

Fig. 3: una variante preferida del procedimiento de acuerdo con la invención así como de la instalación de acuerdo con la invención.

25 En la Figura 2 está representado un croquis del procedimiento de acuerdo con la invención / del dispositivo de acuerdo con la invención. Se muestra un dispositivo (2) para el ajuste del contenido en agua del gas (1) con contenido en NO<sub>x</sub> y N<sub>2</sub>O. El gas de escape cargado con agua penetra acto seguido en una etapa DeN<sub>2</sub>O (3) que contiene un catalizador de zeolita cargada con hierro. Después de recorrer la etapa de DeN<sub>2</sub>O (3), la corriente gaseosa (5) es conducida a través de un dispositivo de enfriamiento (4) y penetra acto seguido en una etapa de DeNO<sub>x</sub> (6) y, a continuación, abandona la instalación de purificación de acuerdo con la invención. Al comienzo de la etapa de DeNO<sub>x</sub> (6) está prevista una tubería de alimentación (7) para introducir agente reductor para NO<sub>x</sub> en la corriente gaseosa (5) que sale de la etapa de DeN<sub>2</sub>O (3). En el croquis, esta tubería de alimentación (7) está dispuesta inmediatamente delante de la etapa de DeNO<sub>x</sub> (6); puede estar también dispuesta en la zona entre la salida de la etapa de DeN<sub>2</sub>O (3) y la posición representada en la Figura 2. Esta tubería de alimentación (7) puede desembocar también en la propia etapa de DeNO<sub>x</sub> (6), pero delante de la entrada de la corriente gaseosa en el lecho de catalizador de la etapa de DeNO<sub>x</sub> (6).

35 En la Figura 3 está representado un croquis de una variante preferida de la interconexión de acuerdo con la invención. Una corriente gaseosa (1) con contenido en NO<sub>x</sub> y N<sub>2</sub>O es conducida a un intercambiador de calor (18). En él se aporta calor a la corriente gaseosa (1) y resulta una corriente gaseosa (21) calentada. Una corriente parcial (13) de la corriente gaseosa (1) puede ser conducida en torno al intercambiador de calor (18) y, a continuación, es introducida, junto con la otra corriente parcial de la corriente gaseosa (1) así como con una corriente de gas de escape (15) procedente de un quemador (9), a una etapa de DeN<sub>2</sub>O (3). En el quemador (9) se quema aire (11) e hidrógeno como gas combustible (10). Mediante el gas de escape (15) caliente la corriente gaseosa (1) se continúa calentando y se aumenta además el contenido en agua en esta corriente gaseosa (1). Ésta accede a continuación como corriente gaseosa (12) a la etapa de DeN<sub>2</sub>O (3) que presenta una zeolita con contenido en hierro que está rodeada preferiblemente por una carga de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En este caso, la carga de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> protege a la zeolita con contenido en hierro, por ejemplo fosfato, que puede estar contenido adicionalmente en la corriente gaseosa. Al comienzo de la etapa de DeN<sub>2</sub>O (3) se encuentra una tubería de alimentación (17) para introducir NH<sub>3</sub> que sirve como agente reductor para la degradación parcial del NO<sub>x</sub> que se encuentra en la corriente gaseosa (12), con lo que se ajusta una relación óptima de N<sub>2</sub>O/NO<sub>x</sub>. La corriente gaseosa (5) que abandona la etapa de DeN<sub>2</sub>O (3), que posee un grado de oxidación de NO<sub>x</sub> óptimo de aproximadamente NO : NO<sub>2</sub> = 1 : 1, es conducida después para el intercambio de calor a través del intercambiador de calor (18). En este caso, la corriente gaseosa entrega el calor almacenado al dispositivo de enfriamiento (4) (en este caso: parte del intercambiador de calor (18)) a la corriente gaseosa (1) con contenido en NO<sub>x</sub> y N<sub>2</sub>O a calentar y, con ello, se enfría. En la siguiente etapa de purificación, la corriente gaseosa, enfriada de esta manera, recorre la etapa de DeNO<sub>x</sub> (6) en la que se introduce adicionalmente NH<sub>3</sub> a través de la

tubería (7) para la degradación de  $\text{NO}_x$ . La corriente gaseosa empobrecida con ello en  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{NO}_x$  abandona la unidad (6), es conducida a una turbina (19) y, a continuación, es entregada al medio ambiente (20).

5 Con el fin de garantizar un funcionamiento óptimo del dispositivo de acuerdo con la invención, en esta realización a modo de ejemplo está prevista una corriente parcial (13). El volumen de esta corriente parcial puede ser controlado a través de la válvula (14). Con ello se puede garantizar que, ante todo, la etapa de  $\text{DeN}_2\text{O}$  (3) haya sido llevada en poco tiempo a la temperatura de la corriente de gas residual (1) con contenido en  $\text{NO}_x$  y  $\text{N}_2\text{O}$ . Con ello, se elimina la cadencia del sistema durante la puesta en funcionamiento.

10 Durante la puesta en funcionamiento desde el estado frío, la válvula (14) se abre, por lo tanto, de modo que una corriente parcial es conducida alrededor del intercambiador de calor (18). Tan pronto como se haya alcanzado una temperatura de salida suficiente de la etapa de  $\text{DeN}_2\text{O}$  (3), se enciende el quemador (9) con el fin de continuar aumentando la temperatura de la corriente gaseosa a purificar en la etapa de  $\text{DeN}_2\text{O}$  (3). También la concentración de agua en la corriente gaseosa (12) aumenta mediante la alimentación del gas de escape (15). Si se han alcanzado las condiciones de funcionamiento óptimas para la etapa de  $\text{DeN}_2\text{O}$  (3), se cierra la válvula (14) y se impide el paso por el intercambiador de calor (18) por parte de la corriente parcial (13). Durante el servicio puede ajustarse, además, la apertura de la válvula (14) de manera que resulte una combinación óptima a base de temperatura de entrada y contenido de agua en la etapa de  $\text{DeN}_2\text{O}$ .

20 En el caso de una puesta en marcha renovada de la instalación de acuerdo con la invención después de un breve reposo, es decir, la instalación se encuentra, por lo tanto, todavía en estado caliente, la válvula (14) y todo el caudal volumétrico de la corriente de gas residual (1) con contenido en  $\text{NO}_x$  y  $\text{N}_2\text{O}$  atraviesa el intercambiador de calor (18). El quemador (9) se enciende de inmediato en este caso, dado que la temperatura en la etapa de  $\text{DeN}_2\text{O}$  (3) ya es lo suficientemente elevada desde el principio. La concentración en agua aumenta de manera correspondiente al contenido en agua del gas de escape (15). La temperatura de entrada de la etapa de  $\text{DeN}_2\text{O}$  (3) aún continúa aumentando en virtud del precalentamiento en el intercambiador de calor (18) y en el quemador (9) hasta que se haya alcanzado la temperatura de servicio normal.

25 Además, mediante el control del volumen de la corriente parcial (13) se puede garantizar un servicio a carga parcial óptimo. Sin la posibilidad de paso por el intercambiador de calor (18), en el servicio a carga parcial la temperatura de la corriente gaseosa (1) sería demasiado elevada, dado que el intercambiador de calor (18) estaría sobredimensionado. El rendimiento del quemador debería ser reducido, la recuperación de energía en la turbina (19) se reduciría y, además, aumentaría la fuga de  $\text{NO}_x$  que sería entregado al medio ambiente. Estos son inconvenientes que son eliminados mediante la interconexión a modo de ejemplo mostrada en este caso, reduciéndose la superficie del intercambiador de calor (18) por parte de la corriente parcial (13) en servicio.

35 La invención se explica mediante los siguientes Ejemplos en las Tablas 1 y 2. Los datos reproducidos resultan de una simulación cinética de la descomposición de  $\text{N}_2\text{O}$  asistida por  $\text{NO}_x$  y del equilibrio de  $\text{NO}_x$  con ayuda del software "Presto Kinetics" de la razón social CiT GmbH para una carga de catalizador de nódulos cilíndricos a base de Fe-ZSM-5 (diámetro 2,6 mm, longitud 5,7 mm) en un reactor de tubos de flujo recorrido axialmente. El modelo de reactor utilizado se desarrolló a partir de ensayos de laboratorio y se verificó mediante exámenes en una mini-planta, hecha funcionar con productos extrudidos de catalizador arriba mencionados a escala de litros.

40

45

Tabla 1

Ejemplo	1a	1b	1c	1d	1e	2	3	4a	4b	4c	5a	5b	5c
P en bar abs	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	5	5	5
T en °C	480	480	480	480	480	480	480	480	480	480	480	480	480
[N <sub>2</sub> O] <sub>ent</sub> en ppm	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000
[NO] <sub>ent</sub> en ppm	100	100	100	100	100	--	200	500	500	500	500	500	500
[NO <sub>2</sub> ] <sub>ent</sub> en ppm	100	100	100	100	100	200	--	500	500	500	500	500	500
[NO <sub>x</sub> ] <sub>sal</sub> en ppm	200	200	200	200	200	200	200	1000	1000	1000	1000	1000	1000
[H <sub>2</sub> O] <sub>ent</sub> en % en vol.	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
[O <sub>2</sub> ] <sub>ent</sub> en % en vol.	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
[N <sub>2</sub> ] <sub>ent</sub> en % en vol.	Resto												
velocidad espacial en 1000 x h <sup>-1</sup>	6,1	5,2	4,6	3,9	3,0	4,5	4,7	9,8	8,3	1,0	14,2	12,4	8,6
Degradación de N <sub>2</sub> O	85%	90%	93%	96%	99%	93%	93%	80%	85%	90%	90%	93%	98%
Grado de oxidación de NOx en la entrada	50%	50%	50%	50%	50%	100%	0%	50%	50%	50%	50%	50%	50%
Grado de oxidación de NOx en la salida	55,0%	46,4%	40%	32,1%	21,8%	40%	40%	38,6%	34,9%	30,5%	44,4%	41,4%	34,9%
Grado de oxidación de NOx en equilibrio	16,5%	16,5%	16,5%	16,5%	16,5%	16,5%	16,5%	16,5%	16,5%	16,5%	30,6%	30,6%	30,6%

Tabla 2

Ejemplo	6a	7a	7b	8a	8b	9a	9b	9c	10a	10b	10c	11a	11b
P en bar abs	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
T en °C	480	480	480	480	480	480	480	480	480	480	480	430	430
[N <sub>2</sub> O] <sub>ent</sub> en ppm	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	2000	2000	2000	1000	1000
[NO] <sub>ent</sub> en ppm	500	1000	1000	--	--	500	500	500	100	100	100	100	100
[NO <sub>2</sub> ] <sub>ent</sub> en ppm	500	--	--	1000	1000	500	500	500	100	100	100	100	100
[NO <sub>x</sub> ] <sub>sal</sub> en ppm	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	200	200	200	200	200
[H <sub>2</sub> O] <sub>ent</sub> en % en vol.	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	3	3	3	0,3	0,3	0,3	1	1
[O <sub>2</sub> ] <sub>ent</sub> en % en vol.	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
[N <sub>2</sub> ] <sub>ent</sub> en % en vol.	Resto												
velocidad espacial en 1000 x h <sup>-1</sup>	11,8	11,8	10,3	11,6	10,1	10,1	8,6	6,3	9,1	8,0	5,8	2,6	3,0
Degradación de N <sub>2</sub> O	90%	90%	93%	90%	93%	80%	85%	93%	90%	93%	96%	85%	80%
Grado de oxidación de NOx en la entrada	50%	0%	0%	100%	100%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%
Grado de oxidación de NOx en la salida	23,2%	19,8%	19,2%	26,7%	23,9%	30,3%	27,7%	22,9%	40,5%	35,0%	28,7%	36,7%	39,2%
Grado de oxidación de NOx en equilibrio	16,5%	16,5%	16,5%	16,5%	16,5%	16,5%	16,5%	16,5%	16,5%	16,5%	16,5%	27,6%	27,6%

- 5 Tal como se puede ver en los Ejemplos 1a-1d, mediante el ajuste de acuerdo con la invención de los parámetros de servicio de la etapa de DeN<sub>2</sub>O, en particular de una relación N<sub>2</sub>O/NO<sub>x</sub> de 2000/200 = 10, un contenido en agua de 3% en vol. y una elección adecuada de la velocidad espacial a la salida de la etapa de DeN<sub>2</sub>O, se puede ajustar un grado de oxidación de NO<sub>x</sub> que se desvía claramente de la posición de equilibrio termodinámico (de sólo 16,5%) y que se aproxima, de acuerdo con la invención, al óptimo teórico de 50%.
- Si la velocidad espacial, tal como se muestra en el Ejemplo 1e no de acuerdo con la invención, se reduce de modo que la degradación de N<sub>2</sub>O sea de 99%, el grado de oxidación de NO<sub>x</sub> asciende sólo a más de 21,8%, lo que significaría una posición de partida defectuosa para el servicio de una etapa de DeNO<sub>x</sub> dispuesta a continuación.
- 10 El alcanzar el grado de oxidación de NO<sub>x</sub> deseado a la salida de la etapa de DeN<sub>2</sub>O es en esta aproximación independiente del grado de oxidación a la entrada de la etapa de DeN<sub>2</sub>O, tal como se muestra en los Ejemplos 2 y 3.
- Los Ejemplos 5 a-c muestran la influencia positiva de una presión de servicio elevada sobre el grado de oxidación de NO<sub>x</sub>.
- 15 El elevado contenido en agua de 3% en vol. repercute positivamente de acuerdo con la invención tal como muestra una comparación en los Ejemplos 1b - 1d con los Ejemplos 10a - 10c. En el caso de un contenido en agua de 0,3% en vol., la conversión de N<sub>2</sub>O se ha de limitar en este caso a menos de 96%, con el fin de alcanzar un grado de oxidación de NO<sub>x</sub> de aproximadamente 30%.
- La disminución de la relación N<sub>2</sub>O/NO<sub>x</sub> a un valor de 2, bajo condiciones por lo demás iguales, en los Ejemplos 4a - 4c muestra la influencia de la relación N<sub>2</sub>O/NO<sub>x</sub>, pero que todavía sigue siendo suficiente con un valor de 2 para alcanzar el desplazamiento de acuerdo con la invención del grado de oxidación de NO<sub>x</sub>.
- 20 Por el contrario, si se ajusta una relación de N<sub>2</sub>O/NO<sub>x</sub> de 1 (Ejemplos 6-9), el efecto de acuerdo con la invención sólo se puede alcanzar cuando el gas de entrada presente un contenido en agua suficientemente elevado y, al mismo tiempo, se ajuste una velocidad espacial lo suficientemente elevada, de manera que se alcance una conversión de N<sub>2</sub>O lo suficientemente baja (Ej. 9a). En los Ejemplos 9b y 9c no de acuerdo con la invención, la velocidad espacial no es lo suficientemente elevada o bien la conversión de N<sub>2</sub>O alcanzada es demasiado alta, y no se alcanza el grado
- 25 de oxidación de NO<sub>x</sub> deseado.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para disminuir el contenido de  $\text{NO}_x$  y  $\text{N}_2\text{O}$  en gases con contenido en  $\text{NO}_x$  y  $\text{N}_2\text{O}$ , con las etapas

- 5 a) conducción de una corriente gaseosa con contenido en  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_x$  y agua para reducir el contenido en  $\text{N}_2\text{O}$  mediante descomposición del  $\text{N}_2\text{O}$  en nitrógeno y oxígeno en una etapa de  $\text{DeN}_2\text{O}$  que contiene un catalizador de zeolita cargada con hierro, presentando la corriente gaseosa con contenido en  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_x$  y agua, a la entrada en la etapa de  $\text{DeN}_2\text{O}$ , un contenido en agua entre 1,0 y 10% en vol., ascendiendo la relación de la cantidad molar de  $\text{N}_2\text{O}$  que entra en la etapa de  $\text{DeN}_2\text{O}$  a la cantidad molar de  $\text{NO}_x$  que sale de la etapa de  $\text{DeN}_2\text{O}$ , al menos a 1,0, o presentando la corriente gaseosa con contenido en  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_x$  y agua, a la entrada en la etapa de  $\text{DeN}_2\text{O}$ , un contenido en agua entre 0,1 y menos de 1,0% en vol., ascendiendo la relación de la cantidad molar de  $\text{N}_2\text{O}$  que penetra en la etapa de  $\text{DeN}_2\text{O}$  a la cantidad molar de  $\text{NO}_x$  que sale de la etapa de  $\text{DeN}_2\text{O}$  al menos a 1,5, estando ajustada la temperatura de la corriente gaseosa en la etapa de  $\text{DeN}_2\text{O}$  a un valor entre 400°C y 650°C, estando ajustada la presión en la etapa de  $\text{DeN}_2\text{O}$  a un valor entre 1 y 50 bar abs., y estando ajustada la velocidad espacial en la etapa de  $\text{DeN}_2\text{O}$  a un valor tal que en la etapa de  $\text{DeN}_2\text{O}$  resulta una degradación de  $\text{N}_2\text{O}$  de 80% a 98%, con la condición adicional de que el grado de oxidación de  $\text{NO}_x$  en la salida de la etapa  $\text{DeN}_2\text{O}$  ascienda al menos a 30%,
- 10 b) aportación de la corriente gaseosa que sale de la etapa de  $\text{DeN}_2\text{O}$  a un dispositivo de enfriamiento, y enfriamiento de la corriente gaseosa al recorrer este dispositivo hasta una temperatura por debajo de 400°C,
- 15 c) aportación de la corriente gaseosa que sale del dispositivo de enfriamiento a una etapa de  $\text{DeNO}_x$  para la reducción catalítica de  $\text{NO}_x$  con un agente reductor en presencia de un catalizador de  $\text{DeNO}_x$ , añadiéndose a la corriente gaseosa, visto en la dirección de flujo, después de abandonar la etapa de  $\text{DeN}_2\text{O}$  y antes de recorrer el catalizador de  $\text{DeNO}_x$ , una cantidad de agente reductor tal que es suficiente con el fin de reducir toda la proporción de  $\text{NO}_x$ .

- 25 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la relación de la cantidad molar de  $\text{N}_2\text{O}$  que entra en la etapa de  $\text{DeN}_2\text{O}$  a la cantidad molar de  $\text{NO}_x$  que sale de la etapa de  $\text{DeN}_2\text{O}$  asciende al menos a 1,5.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por que la relación de la cantidad molar de  $\text{N}_2\text{O}$  que entra en la etapa de  $\text{DeN}_2\text{O}$  a la cantidad molar de  $\text{NO}_x$  que sale de la etapa de  $\text{DeN}_2\text{O}$  asciende al menos a 2.

- 30 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por que la relación molar de  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{NO}_x$  de la corriente gaseosa con contenido en  $\text{NO}_x$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  y agua, ya antes de su entrada en la etapa de  $\text{DeN}_2\text{O}$ , asciende al menos a 1,5, o por que a la corriente gaseosa con contenido en  $\text{NO}_x$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  y agua, antes o bien durante su entrada en la etapa de  $\text{DeN}_2\text{O}$ , se la añade un agente reductor para  $\text{NO}_x$  en una cantidad tal que se degrada en parte el  $\text{NO}_x$  presente en la corriente gaseosa, de manera que la relación molar de  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{NO}_x$  inmediatamente después de la entrada de la corriente gaseosa con contenido en  $\text{NO}_x$  y  $\text{N}_2\text{O}$  en la etapa de  $\text{DeN}_2\text{O}$  asciende al menos a 1,5.

- 35 5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por que el contenido en agua de la corriente gaseosa con contenido en  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_x$  y agua, antes de su entrada en la etapa de  $\text{DeN}_2\text{O}$  se ajusta mediante la adición de vapor de agua y/o mediante la adición de agua en forma líquida.

- 40 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el contenido en agua de la corriente de gas con contenido en  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_x$  y agua se ajusta, antes de su entrada en la etapa de  $\text{DeN}_2\text{O}$ , mediante la introducción de una corriente de gas de escape de una etapa de combustión en la que se queman hidrógeno y/o compuestos con contenido en hidrógeno, y/o por que el contenido en agua de la corriente de gas con contenido en  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_x$  y agua se ajusta, antes de su entrada en la etapa de  $\text{DeN}_2\text{O}$ , conduciendo ésta a través un dispositivo de carga de agua elegido del grupo que comprende saturadores y torres de absorción.

- 45 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la corriente de gas con contenido en  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_x$  y agua se calienta, antes de su entrada en la etapa de  $\text{DeN}_2\text{O}$ , a través de un dispositivo de calentamiento, a una temperatura entre 400°C y 650°C.

- 50 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la corriente gaseosa que resulta de la etapa de  $\text{DeN}_2\text{O}$  se aporta a un dispositivo de enfriamiento, que es un recuperador, en donde el calor entregado se transfiere a la corriente de gas con contenido en  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_x$  y agua antes de su entrada en la etapa de  $\text{DeN}_2\text{O}$  y, con ello, se calienta a una temperatura entre 400°C y 650°C.

- 5 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 7 u 8, caracterizado por que la corriente gaseosa, vista en la dirección de flujo, se divide en dos corrientes parciales antes del dispositivo de calentamiento, reuniéndose de nuevo una primera corriente parcial, después del puenteo del dispositivo de calentamiento, con la segunda corriente parcial que ha pasado a través del dispositivo de calentamiento, o por que la corriente gaseosa es conducida alrededor del dispositivo de calentamiento, regulándose la cantidad de las corrientes parciales a través de una válvula.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el catalizador de zeolita de la etapa de DeN<sub>2</sub>O, cargada con hierro, se basa en una zeolita del grupo de los tipos MFI, BEA, FER, MOR y MEL, o mezclas de las mismas.
- 10 11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por que el catalizador de zeolita de la etapa de DeN<sub>2</sub>O, cargada con hierro, se basa en una zeolita del tipo BEA o MFI.
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que a la etapa de DeN<sub>2</sub>O está antepuesto un lecho protector que contiene cuerpos a granel o empaquetamientos de cuerpos moldeados que contienen óxido de aluminio.
- 15 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la etapa de DeNO<sub>x</sub> contiene un catalizador de DeNO<sub>x</sub> a base de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub>.
14. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el procedimiento en la etapa de DeN<sub>2</sub>O se lleva a cabo a velocidades espaciales de 2.000 a 50.000 h<sup>-1</sup>.
15. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el agente reductor para NO<sub>x</sub> es amoníaco.
- 20 16. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la velocidad espacial, la temperatura y la presión en la etapa de DeNO<sub>x</sub> se ajustan de manera que se alcanzan conversiones de NO<sub>x</sub> entre 80% y 100%.
17. Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado por que se alcanzan conversiones de NO<sub>x</sub> entre 90% y 100%.
- 25 18. Dispositivo para disminuir el contenido de NO<sub>x</sub> y N<sub>2</sub>O en gases con contenido en NO<sub>x</sub>, N<sub>2</sub>O y agua, que comprende los elementos:
- A) dispositivo (2) para el ajuste del contenido en agua del gas (1) con contenido en NO<sub>x</sub> y N<sub>2</sub>O,  
 B) etapa de DeN<sub>2</sub>O (3) dispuesta aguas abajo del dispositivo (2) para disminuir el contenido en N<sub>2</sub>O de la corriente gaseosa que contiene un catalizador de zeolita cargada con hierro,  
 30 C) dispositivo de enfriamiento (4) dispuesto aguas abajo de la etapa de DeN<sub>2</sub>O (3) para el enfriamiento de la corriente gaseosa (5) que abandona la etapa de DeN<sub>2</sub>O,  
 D) etapa de DeNO<sub>x</sub> (6) dispuesta aguas abajo del dispositivo de enfriamiento (4) que contiene un catalizador de DeNO<sub>x</sub> para disminuir el contenido en NO<sub>x</sub> de la corriente gaseosa, y  
 E) tubería de alimentación (7) para la introducción de agente reductor para NO<sub>x</sub> en la corriente gaseosa (5)  
 35 que abandona la etapa de DeN<sub>2</sub>O, que está dispuesta entre la salida de la etapa de DeN<sub>2</sub>O (3) y aguas arriba delante del catalizador de DeNO de la etapa de DeNO<sub>x</sub> (6).
19. Dispositivo según la reivindicación 18, caracterizado por que el dispositivo de enfriamiento (4) para la corriente gaseosa (5) que abandona la etapa de DeN<sub>2</sub>O está acoplado térmicamente con un dispositivo de calentamiento (8) para el gas (1) con contenido en N<sub>2</sub>O, NO<sub>x</sub> y agua, con el fin de calentar este gas (1) antes de su introducción en la etapa de DeN<sub>2</sub>O (3) y con el fin de enfriar la corriente gaseosa (5) que abandona la etapa de DeN<sub>2</sub>O antes de su introducción en la etapa de DeNO<sub>x</sub> (6).
- 40 20. Dispositivo según la reivindicación 19, caracterizado por que el dispositivo de calentamiento (8) para el gas (1) con contenido en N<sub>2</sub>O, NO<sub>x</sub> y agua, acoplado térmicamente con el dispositivo de enfriamiento (4) para la corriente gaseosa (5) que abandona la etapa de DeN<sub>2</sub>O, es un intercambiador de calor.
- 45 21. Dispositivo según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el dispositivo A) es un quemador (9), en el que se quema gas combustible (10) con contenido en hidrógeno y/o compuestos con contenido en hidrógeno junto con gas (11) con contenido en oxígeno, y cuyo gas de escape (15) se introduce en el gas (1) con contenido en N<sub>2</sub>O, NO<sub>x</sub> y agua.

22. Dispositivo según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que está prevista una conexión (13) aguas arriba del dispositivo de calentamiento (8) desde la tubería de alimentación para la corriente gaseosa (1) con contenido en  $N_2O$ ,  $NO_x$  y agua, con la que toda la corriente gaseosa (1) o una parte de la corriente gaseosa (1) puede puentear el dispositivo de calentamiento (8), y por que esta conexión (13) está provista de una válvula (14) con la que se puede controlar la parte de la corriente gaseosa (1) que puentea el dispositivo de calentamiento (8).
- 5
23. Dispositivo según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que delante del catalizador de la etapa de  $DeNO_x$  (6) está prevista una tubería de alimentación (7) para la introducción de agente reductor para  $NO_x$  en la corriente gaseosa (5) que sale de la etapa de  $DeN_2O$  (3).
24. Dispositivo según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que delante del catalizador de la etapa de  $DeN_2O$  (3) está prevista una tubería de alimentación (17) para la introducción de agente reductor para  $NO_x$  en la corriente gaseosa (1) con contenido en  $N_2O$ ,  $NO_x$  y agua.
- 10
25. Dispositivo según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el catalizador en la etapa de  $DeN_2O$  (3) se elige del grupo de las zeolitas cargadas con hierro del tipo MFI, BEA, FER, MOR y/o MEL.
26. Dispositivo según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que al catalizador de zeolita cargada con hierro de la etapa de  $DeN_2O$  (3) está antepuesto un lecho protector que se compone de un empaquetamiento o carga de cuerpos moldeados con contenido en óxido de aluminio.
- 15
27. Dispositivo según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que al catalizador de  $DeNO_x$  en la etapa de  $DeNO_x$  (6) es un catalizador SCR con contenido en metal de transición o una zeolita cargada con hierro o con cobre.
- 20
28. Dispositivo según la reivindicación 27, caracterizado por que el catalizador de  $DeNO_x$  en la etapa de  $DeNO_x$  (6) es un catalizador SCR a base de  $V_2O_5-TiO_2$ .
29. Dispositivo según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que en la etapa de  $DeN_2O$  (3) y en la etapa de  $DeNO_x$  (6) están previstos diferentes catalizadores.

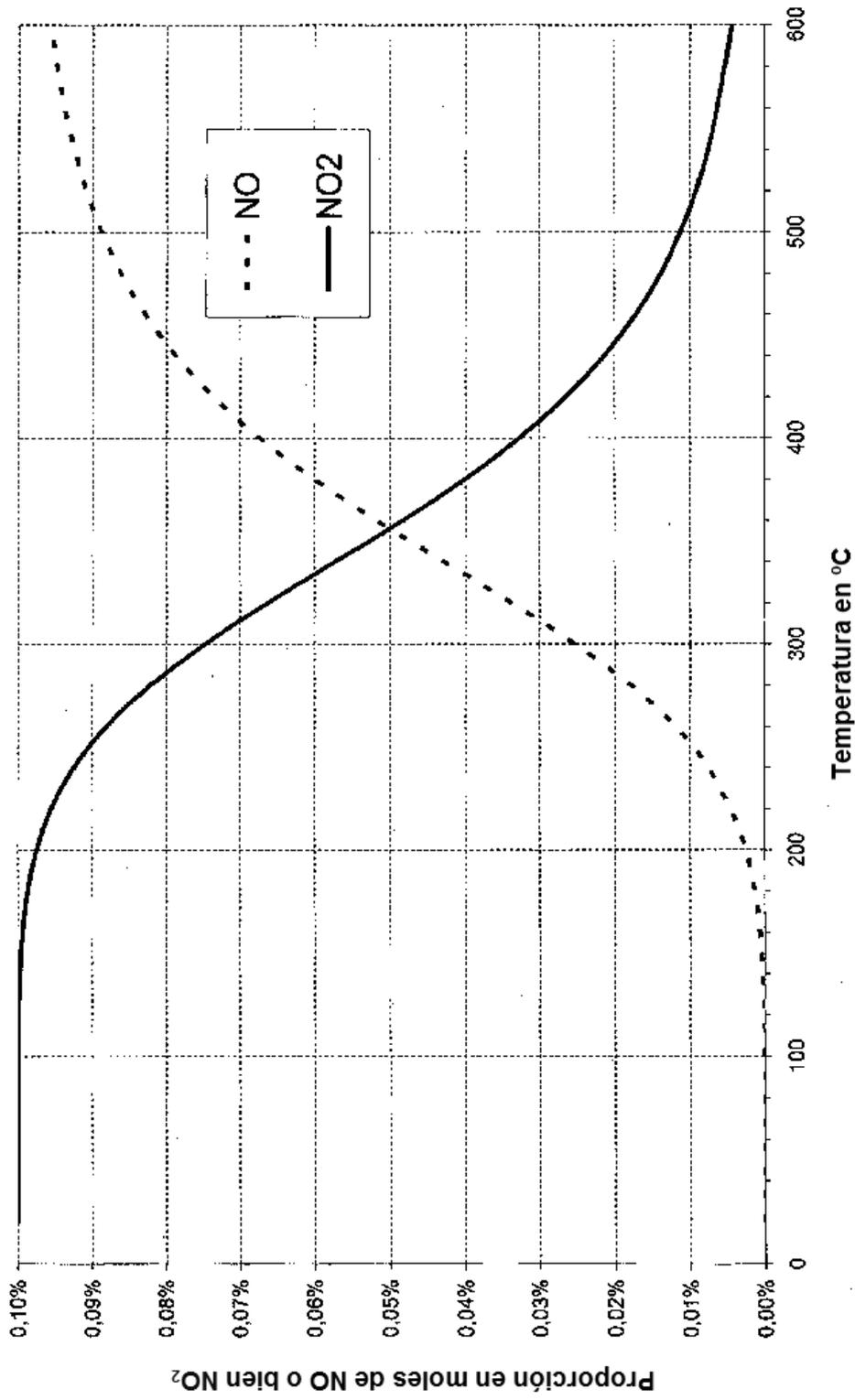


Figura 1

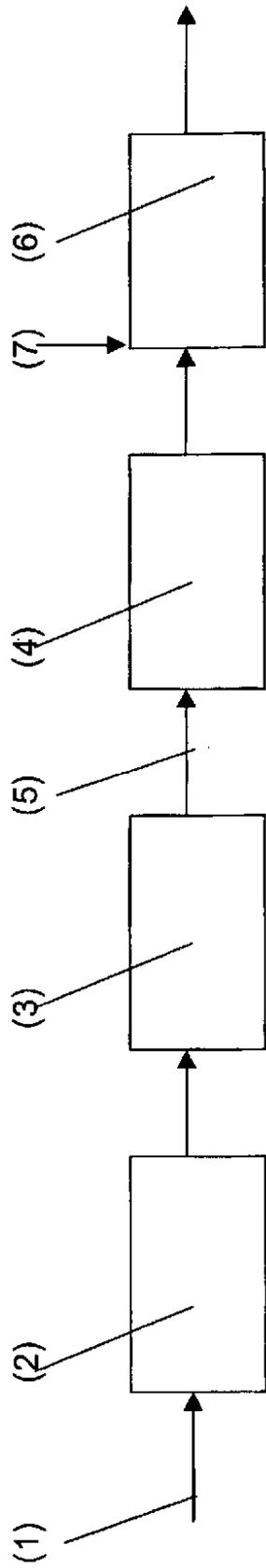


Figura 2

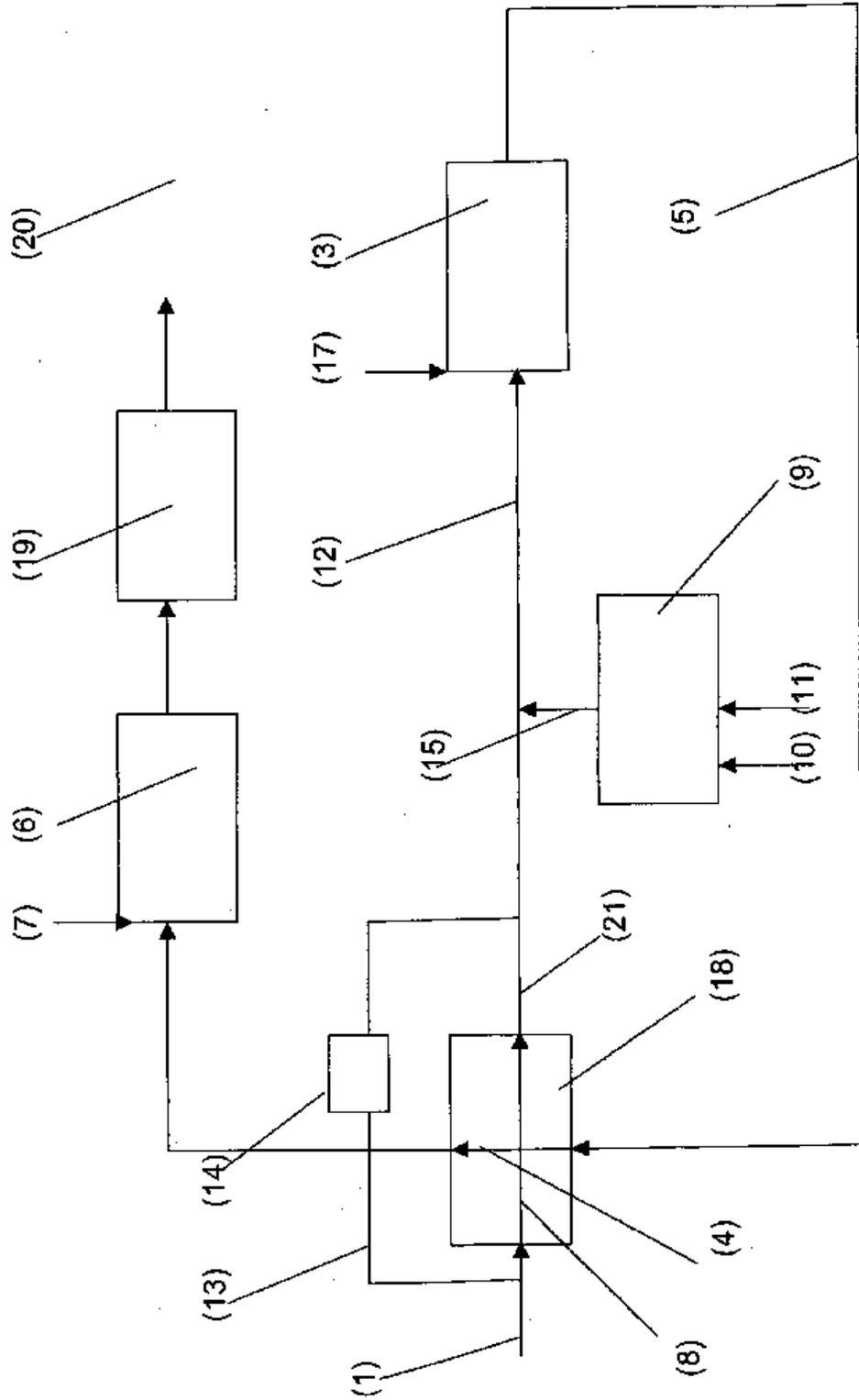


Figura 3