

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 592 911**

51 Int. Cl.:

B01D 53/86

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.04.2006 PCT/EP2006/003895**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.11.2006 WO06119870**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.04.2006 E 06742714 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.06.2016 EP 1881867**

54 Título: **Procedimiento para la reducción del contenido de óxidos de nitrógeno en gases**

30 Prioridad:

11.05.2005 DE 102005022650

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

02.12.2016

73 Titular/es:

**THYSSENKRUPP INDUSTRIAL SOLUTIONS AG
(100.0%)**

**ThyssenKrupp Allee 1
45143 Essen, DE**

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones :

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques
o Bemerkungen) en el folleto original publicado
por la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 592 911 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 reducción del contenido de óxidos de nitrógeno en gases

La presente invención se refiere a un procedimiento para la reducción del contenido en óxidos de nitrógeno en gases.

5 En muchos procesos, tales como por ejemplo procesos de combustión o en la producción industrial de ácido nítrico resulta un gas de escape cargado con monóxido de nitrógeno NO, dióxido de nitrógeno NO₂ (denominados conjuntamente como NO_x) así como gas de escape cargado con óxido nitroso N₂O. Tanto NO y NO₂ como N₂O se conocen como compuestos con relevancia ecotóxica (lluvia ácida, formación de smog, disminución de ozono estratosférico). Existe por lo tanto, por motivos de protección medioambiental, una necesidad urgente de soluciones técnicas que eliminen las emisiones de óxido nitroso junto con las emisiones de NO_x.

Además de la eliminación separada de N₂O por un lado y de NO_x por otro lado se han propuesto también ya procedimientos combinados para la eliminación de estos óxidos de nitrógeno.

15 Por el documento WO-A-00/48715 se conoce un procedimiento en el que se conduce un gas de escape que contiene NO_x y N₂O a temperaturas entre 200 y 600°C a través de un catalizador de hierro-zeolita del tipo Beta. Al gas de escape se añadió amoníaco en una relación de cantidades entre 0,7 y 1,4 con respecto a la cantidad total de NO_x y N₂O. El amoníaco sirve en este caso como agente reductor tanto para NO_x como para N₂O.

20 Por el documento WO-A-03/84646 se conoce un procedimiento en el que se mezcla un gas que contiene NO_x y N₂O con un agente reductor que contiene nitrógeno en una cantidad tal como se necesita al menos para la reducción completa del NO_x, además se añade al gas para la reducción de N₂O hidrocarburo, monóxido de carbono y/o hidrógeno y esta mezcla se conduce entonces en al menos una zona de reacción con temperaturas hasta 450°C, que contiene una o varias zeolitas cargadas con hierro.

25 Por el documento WO-A-01/51,181 se conoce un procedimiento para la eliminación de NO_x y N₂O, en el que se conduce un gas de proceso o de escape a través de dos zona de reacción que contienen zeolitas cargadas con hierro como catalizadores. En la primera zona de reacción se descompone a este respecto N₂O catalíticamente en nitrógeno y oxígeno, entre la primera y la segunda zona de reacción se añade amoníaco a la mezcla de gas y en la segunda zona de reducción se reduce químicamente NO_x mediante reacción con amoníaco. El procedimiento trabaja con cantidades relativamente bajas de amoníaco, dado que el agente reductor se emplea solo para la reducción del NO_x.

30 Un perfeccionamiento del procedimiento conocido por el documento WO-A-01/51,181 se divulga en el documento WO-A-03/105,998. En ese documento se conduce un gas de proceso o de escape a presión elevada a través de dos zonas de reacción, que contienen zeolitas cargadas con hierro como catalizadores. En la primera zona de reacción se descomponen en cambio como máximo el 90 % del N₂O contenido en el gas catalíticamente en nitrógeno y oxígeno. A continuación, entre la primera y la segunda de reacción se añade a la mezcla de gas un agente reductor para NO_x, de modo que NO_x se reduce en esta segunda zona de reacción. Adicionalmente, el N₂O que queda de la primera etapa se descompone en esta segunda etapa al menos en parte en nitrógeno y oxígeno. También en este procedimiento se añade a la mezcla de gas solo una cantidad de agente reductor que sea necesaria para la reducción del NO_x.

35 Los procedimientos de dos etapas mencionados anteriormente para la eliminación de NO_x y N₂O tienen la ventaja de que para la descomposición catalítica del N₂O no tiene que usarse ningún agente reductor. Gases de escape procedentes de procesos técnicos pueden contener cantidades considerables de N₂O. Así, por ejemplo los gases de escape procedentes del procedimiento de ácido nítrico pueden presentar en general claras cantidades mayores de N₂O que de NO_x. Es decir, estos procedimientos de dos etapas para la descomposición de N₂O son muy económicos bajo el punto de vista del consumo de agente reductor. No obstante, en estos procedimientos es desventajoso que la descomposición catalítica de N₂O sea una reducción de primer orden. Esto tiene como consecuencia que en el caso de altos requisitos en cuanto al grado de pureza del gas de escape tratado o del grado de degradación de N₂O aumenta exponencialmente la necesidad de catalizador y deberían emplearse cantidades muy grandes de catalizador.

40 En procedimientos que provocan la disminución del contenido en óxidos de nitrógeno, es decir de NO_x y de N₂O, mediante reducción química, tal como los procedimientos conocidos por el documento WO-A,-00148,715 o el documento WO-A-03/84,646, es solo de importancia secundaria la limitación de las tasas de degradación mediante la cantidad de catalizador. En comparación con los procedimientos de dos etapas, la reducción conjunta de NO_x y N₂O tiene la ventaja de que el volumen necesario de catalizadores puede ser claramente menor para altas tasas de degradación de N₂O, dado que la reducción de N₂O a lo largo de un amplio intervalo de temperatura no depende exponencialmente del volumen de catalizador, sino que se influye esencialmente solo por la cantidad que va a añadirse de agente reductor. Sin embargo, es desventajoso que para la eliminación del contenido en óxidos de nitrógeno, en particular en N₂O, se necesiten cantidades correspondientemente altas de agente reductor.

Con la presente invención se combinan las ventajas de los procedimientos de una etapa y dos etapas descritos anteriormente, sin que surtan efecto sus desventajas.

Se descubrió ahora sorprendentemente que la efectividad y rentabilidad del procedimiento conocido por el documento WO-A-03/105,998 puede aumentarse de nuevo claramente, cuando a la mezcla de gas tras abandonar la primera etapa se añade además del agente reductor para NO_x también un agente reductor para N_2O , de modo que en la segunda etapa, además de la reducción química del NO_x también tiene lugar una reducción química del N_2O .

El objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento sencillo, pero económico, que proporcione buenos volúmenes de negocio tanto para la disminución de NO_x como para la disminución de N_2O con, al mismo tiempo, costes de funcionamiento y de inversión mínimos. El procedimiento de acuerdo con la invención se caracteriza por cantidades necesarias especialmente bajas de catalizador con, al mismo tiempo, altos requisitos en cuanto al grado de pureza de la mezcla de gas tratada y un menor consumo de agente reductor.

Este objetivo se consigue mediante el procedimiento de acuerdo con la invención.

Es objeto de la invención un procedimiento para la disminución del contenido de NO_x y N_2O en gases, en particular en gases de proceso y gases de escape, que comprende las medidas:

- a) conducción del gas que contiene N_2O y NO_x a través de dos lechos de catalizador, de los que el primero contiene un catalizador para la descomposición de N_2O en nitrógeno y oxígeno y el segundo lecho de catalizador contiene un catalizador para la reacción química de NO_x y N_2O con un agente reductor,
- b) selección de temperatura, presión y velocidad espacial en el primer lecho de catalizador, de modo que en este tiene lugar una disminución del contenido en N_2O del gas de como máximo hasta el 95%, con respecto al contenido en N_2O en la entrada del primer lecho de catalizador, y
- c) adición de un agente reductor para NO_x y de un agente reductor para N_2O entre el primer y segundo lecho de catalizador en una cantidad tal, que es suficiente para la disminución química del NO_x total y al menos el 50 % del N_2O , con respecto al contenido en N_2O en la entrada del segundo lecho de catalizador, empleándose amoníaco como agente reductor para NO_x y como agente reductor para N_2O .

Mientras que en el primer lecho de catalizador la disminución de N_2O tiene lugar exclusivamente mediante descomposición catalítica en nitrógeno y oxígeno, la disminución del contenido en N_2O en el segundo lecho de catalizador se provoca principalmente por el agente reductor. El control de la disminución del contenido en N_2O tiene lugar durante el procedimiento de acuerdo con la invención, es decir, a diferencia de en el caso del procedimiento conocido por el documento WO-A-03/105,998 mediante la adición del agente reductor para N_2O , de modo que además de la disminución de NO_x también tiene lugar la reducción química de N_2O . A consecuencia del uso de agente reductor para la disminución de N_2O es posible el uso de cantidades relativamente bajas de catalizador. También puede reducirse la cantidad de catalizador en el primer lecho de catalizador, al reducirse en los parámetros de funcionamiento predefinidos, tales como temperatura, presión y caudal del gas, el porcentaje del N_2O que va a degradarse en esta etapa y el porcentaje del N_2O que va a degradarse en la segunda etapa.

El procedimiento de acuerdo con la invención permite por lo tanto, llevar a cabo tanto la reducción del contenido de N_2O y NO_x a una temperatura de funcionamiento baja y a velocidades espaciales económica en presencia de menores cantidades de agente reductor y conseguir al mismo tiempo tasas de degradación muy altas de N_2O y NO_x .

En el caso de un gas de escape procedente de una instalación de ácido nítrico, el contenido en N_2O tras abandonar el primer lecho de catalizador en el procedimiento de acuerdo con la invención se encuentra preferentemente por encima de 50 ppm, de manera especialmente preferente por encima de 100 ppm, y en particular por encima de 150 ppm. En el primer lecho de catalizador tiene lugar una disminución de como máximo el 95 %, preferentemente como máximo el 90 %, en particular del 50 al 90 %, de manera especialmente preferente del 70 al 90 % del contenido en N_2O presente al principio del primer lecho de catalizador.

Tras abandonar el primer lecho de catalizador se mezcla el gas que contiene N_2O y NO_x con un agente reductor para NO_x y con un agente reductor para N_2O . A este respecto se trata del mismo compuesto químico, concretamente de amoníaco. La adición de los agentes reductores puede tener lugar en un lugar directamente después del primer lecho de catalizador o los agentes reductores pueden añadirse desplazados espacialmente, es decir, el segundo lecho de catalizador puede dividirse en una zona para la reducción de NO_x y en una zona aguas abajo para la reducción de N_2O .

En el segundo lecho de catalizador tiene lugar, además de la disminución completa del NO_x , una disminución adicional de al menos el 50 %, preferentemente al menos el 70 %, del contenido en N_2O presente al principio del segundo lecho de catalizador.

Por la disminución completa del NO_x se entiende en el contexto de esta descripción una reducción del porcentaje del NO_x en la mezcla de gas hasta un contenido residual inferior a 20 ppm, preferentemente inferior a 10 ppm, de manera especialmente preferente inferior a 5 ppm y de manera muy especialmente preferente inferior a 1 ppm.

- La temperatura de la corriente de gas en el primer lecho de catalizador, en el que solo se degrada el N_2O , así como en el segundo lecho de catalizador, en el que se degradan N_2O y NO_x , se encuentra de acuerdo con la invención por debajo de 500°C , preferentemente en el intervalo de 300 a 450°C , y de manera muy especialmente preferente en de 350 a 450°C . La temperatura a la entrada en el segundo lecho de catalizador corresponde preferentemente a la temperatura a la salida del primer lecho de catalizador. En el caso de una separación espacial de los lechos de catalizador es posible ajustar la temperatura del segundo lecho de catalizador o de la corriente de gas que entra en el mismo mediante escape o aporte de calor de modo que sea más baja o más alta que la del primer lecho de catalizador. La temperatura de un lecho de catalizador individual puede determinarse convenientemente como valor medio aritmético de la temperatura de la corriente de gas a la entrada y la salida del lecho de catalizador.
- La elección de la temperatura de funcionamiento está determinada a este respecto, al igual que las velocidades espaciales seleccionadas, por el grado de disminución deseado de N_2O .
- La selección de presión, temperatura, caudal y cantidad de catalizador en el primer lecho de catalizador tiene lugar de tal manera que allí se descompone como máximo el 95 %, preferentemente como máximo el 90 %, en particular del 50 al 90% y de manera muy especialmente preferente del 70 al 90 % del N_2O presente al principio del primer lecho de catalizador.
- La selección de la cantidad de agente reductor o mezcla de agentes reductores, presión, temperatura, caudal y cantidad de catalizador en el segundo lecho de catalizador tiene lugar de tal manera que allí, además de la reducción completa del NO_x , tiene lugar una disminución adicional del contenido en N_2O del gas mediante reducción química en al menos el 50%, con respecto al contenido en N_2O en la entrada del segundo lecho de catalizador.
- El procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo en general a una presión en el intervalo de 1 a 50 bar, preferentemente a una presión elevada de al menos 2 bar, en particular al menos 3 bar, de manera muy especialmente preferente de 4 a 25 bar, reduciendo una presión de funcionamiento más alta el consumo de agente reductor y la formación de productos secundarios.
- Por el término velocidad espacial se entenderá en el contexto de esta descripción el cociente de los porcentajes en volumen de mezcla de gas (medidos a 0°C y 1,014 bar) por hora con respecto a un porcentaje en volumen de catalizador. La velocidad espacial puede ajustarse por lo tanto a través del caudal del gas y/o a través de la cantidad de catalizador.
- El gas cargado con óxidos de nitrógeno se conduce habitualmente con una velocidad espacial de 200 a 200.000 h^{-1} , preferentemente de 5.000 a 100.000 h^{-1} , en particular de 5.000 a 50.000 h^{-1} , con respecto al volumen de catalizador añadido de ambos lechos de catalizador, a través del catalizador.
- Como agente reductor para NO_x y como agente reductor para N_2O se emplea amoníaco.
- En el procedimiento de acuerdo con la invención la cantidad añadida de agente reductor es considerablemente mayor de lo que es necesario en las condiciones de reacción seleccionadas (presión, temperatura, velocidad espacial) para la reducción de NO_x .
- Los agentes reductores se añaden en cantidades tal como se necesitan para la reducción completa del NO_x y al menos el 50 % de la parte de N_2O que queda en el segundo lecho de catalizador. Las cantidades necesarias para ello de agente reductor dependen del tipo de agente reductor y pueden determinarse por el experto mediante experimentos rutinarios.
- En el caso de amoníaco como agente reductor para NO_x se usa de 0,9 a 2,5, preferentemente de 0,9 a 1,4, de manera especialmente preferente de 1,0 a 1,2 fracciones molares de amoníaco, con respecto a una fracción molar de NO_x .
- En el caso de amoníaco como agente reductor para N_2O se usan de 0,5 a 2,0, preferentemente de 0,8 a 1,8 fracciones molares de amoníaco, con respecto a una fracción molar de N_2O que va a degradarse.
- El tipo de la incorporación de los agentes reductores en la corriente de gas que va a tratarse puede configurarse libremente en el sentido de la invención, siempre que esta tenga lugar en la dirección de la corriente antes del segundo lecho de catalizador. Esta puede tener lugar por ejemplo en la conducción de entrada antes del recipiente para el segundo lecho de catalizador o inmediatamente antes del lecho de catalizador. El agente reductor puede incorporarse en forma de un gas o también de un líquido o solución acuosa, que evapora en la corriente de gas que va a tratarse. La alimentación tiene lugar mediante un dispositivo adecuado tal como por ejemplo una válvula de presión correspondiente o boquillas configuradas de forma correspondiente, que desemboca en una mezcladora para la corriente de gas que va a purificarse y el agente reductor suministrado. En el caso del uso de distintos agentes reductores para NO_x y N_2O el suministro y la introducción en el gas que va a purificarse puede tener lugar por separado o conjuntamente.
- En el primer lecho de catalizador se usan catalizadores que promueven la descomposición de N_2O en nitrógeno y oxígeno. Los catalizadores de este tipo son en sí conocidos y pueden usarse las más diversas clases de sustancias.

Ejemplos de ello son catalizadores de zeolita cargados con metal, por ejemplo con catalizadores de zeolita cargados con cobre o en particular cargados con hierro, catalizadores de metal noble o también catalizadores de óxido de metal de transición, tal como por ejemplo catalizadores que contienen óxido de cobalto.

- 5 Ejemplos de catalizadores adecuados se describen, entre otros, por Kapteijn et al. en Appl. Cat. B: Environmental 9 (1996), 25-64), en US-A-5, 171, 553, en Actes du 2ieme Congres International sur la Catalyse, Technip, París 1961, 1937-1953, así como en el documento WO-A-01/58,570.

- 10 En el caso del uso de catalizadores de zeolita cargados con hierro en el primer lecho de catalizador para la descomposición de N_2O puro acelera a este respecto la descomposición de NO_x aún presente en el gas según lo esperado la descomposición de N_2O deseada mediante un efecto de activación tal como se describió para diferentes relaciones de N_2O/NO_x por Kögel et al. en Catal. Comm. 2 (2001)273-6.

- 15 En el segundo lecho de catalizador se usan catalizadores que promueven la reacción química de NO_x y/o N_2O con agentes reductores. Los catalizadores de este tipo son así mismo en sí conocidos y pueden usarse así mismo las más diversas clases de sustancias. Ejemplos de ello son catalizadores de zeolita cargados con metal, tales como catalizadores de zeolita cargados con cobre o cobalto, o en particular catalizadores de zeolita cargados con hierro, o catalizadores de metal noble o catalizadores, que se emplean en el procedimiento de SCR (reducción catalítica selectiva).

Preferentemente, en el segundo lecho de catalizador y de manera especialmente preferente en el primer y segundo lecho de catalizador se emplean zeolitas que contienen hierro. A este respecto puede tratarse de diferentes catalizadores en los respectivos lechos de catalizador o de catalizadores iguales.

- 20 De acuerdo con la invención de manera especialmente preferente, los catalizadores de zeolita cargados con hierro empleados contienen esencialmente, preferentemente > 50 % en peso, en particular > 70 % en peso de una o varias zeolitas cargadas con hierro. De este modo, por ejemplo además de una zeolita Fe-ZSM-5, puede estar contenida una zeolita que contiene hierro adicional, tal como por ejemplo una zeolita que contiene hierro del tipo FER, en el catalizador usado de acuerdo con la invención.

- 25 Además, el catalizador usado de acuerdo con la invención puede contener aditivos adicionales conocidos por el experto, tales como por ejemplo aglutinantes.

- 30 Los catalizadores usados de acuerdo con la invención se basan de manera muy especialmente preferente en zeolitas, en las que se incorporó hierro mediante un intercambio iónico de sólido. Habitualmente se parte de las zeolitas amonio comercialmente disponible (por ejemplo NH_4 -ZSM-5) y las sales de hierro correspondientes (por ejemplo $FeSO_4 \times 7 H_2O$) y se mezclan estas de manera mecánica de forma intensiva entre sí en un molino de bolas a 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 se lavan las zeolitas que contienen hierro en agua destilada de forma intensiva y se secan después de separarse por filtración las zeolitas. Por último se mezclan las zeolitas que contienen hierro así
35 obtenidas con los aglutinantes adecuados y se mezclan y se extruyen por ejemplo dando cuerpos de catalizador cilíndricos. Como aglutinantes son adecuados todos los agentes de unión usados habitualmente, los más comunes en este sentido son silicatos de aluminio tales como por ejemplo caolín.

El contenido en hierro de las zeolitas empleadas preferentemente puede ascender a este respecto con respecto a la masa de zeolita hasta el 25%, preferentemente sin embargo a del 0,1 al 10%.

- 40 En el primer lecho de catalizador del procedimiento de acuerdo con la invención se emplean de manera muy especialmente preferente zeolitas cargadas con hierro del tipo MFI y/o FER, en particular una zeolita ZSM-5 cargada con hierro.

- 45 En el segundo lecho de catalizador del procedimiento de acuerdo con la invención se emplean de manera muy especialmente preferente 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, de manera muy especialmente preferente una zeolita ZSM-5 cargada con hierro.

- 50 En el procedimiento de acuerdo con la invención están incluido también el uso de aquellas zeolitas en las que el aluminio de red está en parte sustituido de manera isomorfa por uno o varios elementos, por ejemplo está sustituido por uno o varios elementos seleccionados de B, Be, Ga, Fe, Cr, V, As, Sb y Bi: Así mismo está incluido el uso de zeolitas en las que el silicio de red está sustituido de manera isomorfa por uno o varios elementos, por ejemplo está sustituido por uno o varios elementos seleccionados de Ge, Ti, Zr y Hf.

Datos precisos referentes a la construcción o estructura de las zeolitas empleadas preferentemente de acuerdo con la invención se dan en Atlas of Zeolite Structure Types, Elsevier, 4ª edición revisada 1996, al que se hace referencia expresamente por el presente documento.

De manera muy especialmente preferente, en el procedimiento de acuerdo con la invención se utilizan los catalizadores de zeolita definidos anteriormente, que se han tratado con vapor de agua (catalizadores "vaporizados"). Mediante un tratamiento de este tipo se desalumina la red de la zeolita; este tratamiento es en sí conocido por el experto. Sorprendentemente estos catalizadores de zeolita tratados de manera hidrotérmica se caracterizan en el procedimiento de acuerdo con la invención por una actividad especialmente alta.

Preferentemente se emplean catalizadores de zeolita tratados de manera hidrotérmica que se han cargado con hierro y en los que la relación de aluminio de extra red con respecto a aluminio de red asciende al menos a 1 : 2, preferentemente de 1:2 a 20:1.

El contenido en agua del gas de reacción se encuentra preferentemente en el intervalo de <25 % en volumen, en particular en el intervalo <15 % en volumen. Un bajo contenido en agua se prefiere en general.

En general se prefiere una concentración de agua relativamente baja, dado que mayores contenidos en agua harían necesarias mayores temperaturas de funcionamiento. Estos podrían superar, en función del tipo de zeolita empleado y de la duración de funcionamiento, los límites de estabilidad hidrotérmicos del catalizador y ha de adaptarse por lo tanto al caso individual seleccionado en cada caso.

También la presencia de CO₂ así como de otros constituyentes de desactivación del gas de reacción, que son conocidos por el experto, se minimizará según sea posible, dado que estos repercutirían negativamente sobre la disminución de N₂O.

El procedimiento de acuerdo con la invención trabaja también en presencia de O₂, dado que los catalizadores usados de acuerdo con la invención presentan selectividades correspondientes que a temperaturas <500°C suprimen una reacción de los agentes reductores gaseosos, tales como NH₃, con O₂.

Todos estos factores de influencia, así como la carga de catalizador seleccionada, es decir, velocidad espacial han de tenerse en cuenta en la elección de la temperatura de funcionamiento adecuada de la zona de reacción.

El procedimiento de acuerdo con la invención puede usarse especialmente en la producción de ácido nítrico, en gases de escape de centrales energéticas o en turbinas de gas. En estos procesos se producen gases de proceso y de escapa que contienen óxido de nitrógeno, de los que pueden eliminarse los óxidos de nitrógeno de forma económica con ayuda del procedimiento mostrado en este caso. El procedimiento de acuerdo con la invención se emplea convenientemente en el gas residual de la producción de ácido nítrico tras la torre de absorción.

La realización de los lechos de catalizador puede configurarse libremente en el sentido de la invención. De este modo, por ejemplo el catalizador o los catalizadores pueden estar dispuestos en un lecho de catalizador que se atraviesa de forma axial o preferentemente radial, que están colocados en uno o varios recipientes.

El procedimiento de acuerdo con la invención se explica mediante los siguientes ejemplos.

Como catalizador se empleó una zeolita ZSM-5 cargada con hierro. La Producción del catalizador de Fe-ZSM-5 tuvo lugar mediante intercambio iónico de sólido partiendo de una zeolita comercialmente disponible en forma de amonio (ALSI-PENTA, SM27). Pueden extraerse indicaciones detalladas para la preparación 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.

Los polvos de catalizador se calcinaron al aire durante 6 h a 823 K, se lavaron y se secaron durante la noche a 383 K. Tras la adición de agentes aglutinantes correspondientes siguió la extrusión para dar cuerpos de catalizador cilíndricos.

Como dispositivo para la disminución del contenido en NO_x y N₂O se usaron en los Ejemplos 1 y 3 dos reactores tubulares conectados uno tras otro, que se habían llenado con una cantidad de catalizador anterior tal que con respecto a la corriente de gas de entrada resultó una velocidad espacial de 15.000 h⁻¹ para el primer lecho de catalizador y una velocidad espacial de 40.000 h⁻¹ para el segundo lecho de catalizador. Entre las dos zonas de reacción tiene lugar la adición de gas NH₃. En el Ejemplo 1 (no de acuerdo con la invención) se añadió precisamente tanta cantidad de amoniaco (525 ppm), como era necesaria para la reducción de NO_x. En el Ejemplo 3 (de acuerdo con la invención) se añadió una cantidad adicional de amoniaco para la reducción de N₂O (en total 925 ppm).

El Ejemplo 2 no de acuerdo con la invención se llevó a cabo en un dispositivo que correspondía al dispositivo descrito anteriormente con la modificación de que solo el segundo reactor tubular estaba presente (velocidad espacial de 40.000 h⁻¹). En el Ejemplo 2 se añadió una cantidad de amoniaco (en total 1.800 ppm) tal que además del NO_x se degradó químicamente una parte del N₂O; no obstante, sin una etapa de descomposición previa para el N₂O.

La temperatura de funcionamiento en las zonas de reacción se ajustó mediante caldeo. El análisis de las corrientes de gas que entran en y salen de los reactores tuvo lugar con ayuda de un analizador de gas FTIR.

Las concentraciones de entrada en la entrada en la disposición de ensayo ascendieron a: aproximadamente 1.100 ppm de N_2O , aproximadamente 430 ppm de NO_x , aproximadamente 3.000 ppm de H_2O y aproximadamente 1 % en volumen de O_2 en N_2 .

- 5 Entre el primer y segundo lecho de catalizador o en el Ejemplo 2 en la entrada del reactor tubular se introdujeron las cantidades de amoníaco indicadas en las siguientes Tablas. Los reactores se hicieron funcionar a una temperatura de funcionamiento uniforme de 430°C y una presión de funcionamiento uniforme de 6,5 bar. Los resultados están representados en las siguientes Tablas.

Tabla 1: Ejemplo 1

		Concentración de entrada (ppm)	Concentración de salida (ppm)	Grado de degradación (%)
Lecho de catalizador 1	N_2O	1094	305	72
	NO_x	436	432	0
Lecho de catalizador 2	NH_3	525	0	100
	NO_x	432	9	98
	N_2O	305	237	22
Total	N_2O			78
	NO_x			98

10

Tabla 2: Ejemplo 2

		Concentración de entrada (ppm)	Concentración de salida (ppm)	Grado de degradación (%)
Lecho de catalizador	NH_3	525	0	100
	NH_3	1275	0	100
	N_2O	1108	85	92
	NO_x	439	0	100
Total	N_2O			92
	NO_x			100

Tabla 3: Ejemplo 3

		Concentración de entrada (ppm)	Concentración de salida (ppm)	Grado de degradación (%)
Lecho de catalizador 1	N_2O	1087	308	72
	NO_x	435	434	0
Lecho de catalizador 2	NH_3	525	0	100
	NH_3	400	0	100
	NO_x	434	0	100
	N_2O	308	33	89
Total	N_2O			97
	NO_x			100

- 15 Los resultados de la Tabla 1 muestran que en el caso de una realización no de acuerdo con la invención de un procedimiento de dos etapas, en el que en la segunda etapa se degrada el NO_x mediante reacción química con un agente reductor y el N_2O mediante descomposición catalítica en nitrógeno y oxígeno, se consigue un alto grado de degradación de NO_x , pero que se degrada solo una pequeña parte del N_2O .

- 20 Los resultados de la Tabla 2 muestran que con un procedimiento de una sola etapa no de acuerdo con la invención, en el que tanto NO_x como N_2O se degradan mediante reacción química con un agente reductor, si bien se consigue un alto grado de degradación de óxidos de nitrógeno, que en cambio deben emplearse cantidades muy altas de agente reductor.

- 25 Los resultados de la Tabla 3 muestran que en la realización de acuerdo con la invención de un procedimiento de dos etapas, en el que en la primera etapa se descompone catalíticamente la mayor parte del N_2O y en la segunda etapa se degradan tanto NO_x como N_2O mediante reacción química con un agente reductor, se consigue un grado de degradación de NO_x y N_2O muy alto con una demanda de agente reductor claramente reducida en comparación con el Ejemplo 2.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la disminución del contenido de NO_x y N_2O en gases que comprende las medidas:
 - a) conducción del gas que contiene N_2O y NO_x a través de dos lechos de catalizador, de los cuales el primero contiene un catalizador para la descomposición de N_2O en nitrógeno y oxígeno y el segundo lecho de catalizador contiene un catalizador para la reacción química de NO_x y N_2O con un agente reductor,
 - b) selección de temperatura, presión y velocidad espacial en el primer lecho de catalizador, de modo que en este tiene lugar una disminución del contenido de N_2O del gas de como máximo hasta el 95 %, con respecto al contenido de N_2O en la entrada del primer lecho de catalizador, y
 - c) adición de un agente reductor para NO_x y de un agente reductor para N_2O entre el primer y el segundo lechos de catalizador en una cantidad tal que es suficiente para la degradación química del NO_x total y al menos el 50 % del N_2O , con respecto al contenido de N_2O en la entrada del segundo lecho de catalizador, empleándose amoníaco como agente reductor para NO_x y como agente reductor para N_2O .
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** en el primer y el segundo lechos de catalizador se ajustan temperaturas inferiores a 500 °C, preferentemente entre 350 y 450 °C.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** en el primer y el segundo lechos de catalizador se ajustan presiones de gas de al menos 2 bares, preferentemente en el intervalo de 4 a 25 bares.
4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el gas que contiene NO_x y N_2O se conduce a una velocidad espacial de 5.000 a 50.000 h^{-1} , con respecto al volumen de catalizador añadido de ambos lechos de catalizador, a través de estos.
5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** en al menos uno de los lechos de catalizador se emplean catalizadores de zeolita cargados con metal, preferentemente catalizadores de zeolita cargados con hierro.
6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado porque** la o las zeolita(s) cargadas con hierro son del tipo MFI, BEA, FER, MOR, FAU y/o MEL.
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado porque** en el primer lecho de catalizador se selecciona una zeolita cargada con hierro del tipo MFI y/o FER.
8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado porque** en el segundo lecho de catalizador se selecciona una zeolita cargada con hierro del tipo MFI y/o BEA.
9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado porque** en el primer y el segundo lechos de catalizador se selecciona una zeolita cargada con hierro del tipo MFI, en particular una zeolita ZSM-5 cargada con hierro.
10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** en al menos un lecho de catalizador se emplean zeolitas cargadas con hierro, que se han tratado con vapor de agua.
11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** como catalizadores en al menos un lecho de catalizador se emplean zeolitas cargadas con hierro, en las que la relación de aluminio de extra red con respecto a aluminio de red asciende al menos a 0,5.
12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** se emplea amoníaco como agente reductor para NO_x en una cantidad de 0,9 a 2,5, preferentemente de 0,9 a 1,4, y de manera especialmente preferente de 1,0 a 1,2 fracciones molares, con respecto a una fracción molar de NO_x , y porque se emplea amoníaco como agente reductor para N_2O en una cantidad de 0,5 a 2,0, preferentemente de 0,8 a 1,8 fracciones molares, con respecto a una fracción molar de N_2O que va a degradarse.
13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** está integrado en el proceso de la producción de ácido nítrico.
14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** está integrado en el proceso del funcionamiento de una turbina de gas.
15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** está integrado en el proceso del funcionamiento de una central energética.