

## PROCESO Y APARATO PARA REDUCIR NO<sub>x</sub> Y N<sub>2</sub>O EN GASES

### MEMORIA DESCRIPTIVA

5           La presente invención se refiere a un procedimiento para reducir el contenido de óxidos de nitrógeno en gases, en particular en gases de proceso y gases de salida, así como también a un aparato adecuado para realizar este procedimiento.

          Muchos procedimientos, por ejemplo los procedimientos de  
10 combustión o para la preparación industrial de ácido nítrico, producen un gas de salida cargado con monóxido de nitrógeno NO, dióxido de nitrógeno NO<sub>2</sub> (conjuntamente denominados NO<sub>x</sub>) y óxido nitroso N<sub>2</sub>O. Aunque se sabe desde hace mucho tiempo que el NO y NO<sub>2</sub> son compuestos que tienen relevancia ecotóxica (lluvia ácida, formación de smog) y se han establecido  
15 internacionalmente valores límite para las emisiones máximas permitidas de los mismos, el óxido nitroso se ha vuelto cada vez más el centro de atención de la protección ambiental en los últimos años, pues contribuye a un grado nada desdeñable a la degradación del ozono estratosférico y al efecto de invernadero. Por razones de protección ambiental, existe una urgente  
20 necesidad de contar con soluciones técnicas que permitan que las emisiones de óxido nitroso se eliminen junto con las emisiones de NO<sub>x</sub>.

          Se conocen numerosas formas posibles de eliminar por separado primero el N<sub>2</sub>O y posteriormente NO<sub>x</sub>.

- En el caso de la reducción del  $\text{NO}_x$ , puede mencionarse particularmente la reducción catalítica selectiva (SCR, por sus siglas en inglés) del  $\text{NO}_x$  por medio de amoníaco en presencia de catalizadores  $\text{TiO}_2$  con contenido de vanadio (véase, por ejemplo, G. Erti, H. Knözinger J. Weitkamp: Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol. 4, páginas 1633-1668, VCH Weinheim (1997)). Dependiendo del catalizador, esto puede realizarse a temperaturas de entre aproximadamente  $150^\circ\text{C}$  y aproximadamente  $450^\circ\text{C}$  y hace posible reducir la concentración de  $\text{NO}_x$  en más del 90%. Es la variante más ampliamente utilizada para la eliminación de  $\text{NO}_x$  de los gases de salida de los procedimientos industriales.

- También se conocen procedimientos para reducir el  $\text{NO}_x$  que se basan en catalizadores de zeolitas y proceden utilizando toda una serie de agentes reductores. Además de los zeolitas intercambiadas con Cu (véase, por ejemplo, el documento EP-A-0914866), los zeolitas que contienen hierro parecen ser de interés particular para el uso práctico.

- Por lo tanto, el documento US-A-4,571,329 reivindica un procedimiento para reducir el  $\text{NO}_x$  en un gas que comprende por lo menos 50% de  $\text{NO}_2$  por medio de amoníaco en presencia de una zeolita de Fe. La proporción de  $\text{NH}_3$  con respecto a  $\text{NO}_2$  es de por lo menos 1.3. De conformidad con el procedimiento descrito en esta patente, se dice que los gases que contienen  $\text{NO}_x$  se reducen por medio del amoníaco sin la formación de  $\text{N}_2\text{O}$  como ocurrencia de subproducto.

El documento US 5,451,387 describe un procedimiento para la reducción catalítica selectiva de  $\text{NO}_x$  por medio de  $\text{NH}_3$  a través de zeolitas intercambiadas con hierro a temperaturas de aproximadamente  $400^\circ\text{C}$

En contraste con la eliminación de  $\text{NO}_x$  de los gases de salida, que se encuentra establecida industrialmente durante muchos años, existen sólo pocos procedimientos industriales para eliminar el  $\text{N}_2\text{O}$ . Generalmente éstos se basan en la degradación térmica o catalítica del  $\text{N}_2\text{O}$ . Se proporcionan las generalidades de catalizadores cuya idoneidad inherente para la degradación y eliminación del óxido nitroso ha sido demostrada, en Kapteijn et al. (Kapteijn F. et al., Appl. Cat. B : Environmental 9 (1996) 25-64).

Los catalizadores de zeolitas de Fe y Cu, que realizan ya sea una descomposición pura del  $\text{N}_2\text{O}$  en  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$  (documento US-A-5,171,553) o que reducen catalíticamente el  $\text{N}_2\text{O}$  sin la ayuda de  $\text{NH}_3$  o hidrocarburos a  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  o  $\text{CO}_2$ , parecen ser particularmente útiles.

Por lo tanto, el documento JP-A-07 060 126 describe un procedimiento para reducir el  $\text{N}_2\text{O}$  por medio de  $\text{NH}_3$  en presencia de zeolitas con contenido de hierro de tipo pentasil a temperaturas de  $450^\circ\text{C}$ . La reducción de la concentración de  $\text{N}_2\text{O}$  que puede lograrse a través de este procedimiento es del 71%.

En Catal. Lett 62 (1999) 41-44, Mauvezin et al. proveen generalidades para la idoneidad de distintas zeolitas intercambiadas con hierro de los tipos MOR, MFI, BEA, FER, FAUM MAZ y OFF para este propósito. De conformidad con esta fuente de referencia, puede lograrse una

reducción de más del 90% del  $N_2O$  añadiendo  $NH_3$  a menos de 500 °C exclusivamente en el caso de Fe-BEA.

Además de los procedimientos mencionados para la eliminación por separado del  $N_2O$  y  $NO_x$ , también existen procedimientos para la  
5 eliminación combinada, que pueden realizarse utilizando un único catalizador.

El documento WO-A-00/48715 describe un procedimiento en el que un gas de salida que contiene  $NO_x$  y  $NO_2$  se hace pasar a temperaturas de entre 200 y 600 °C a través de un catalizador de zeolita de hierro de tipo beta (= tipo BEA), en donde el gas de salida contiene además  $NH_3$  en una  
10 proporción de entre 0.7 y 1.4 con base en la cantidad total de  $NO_x$  y  $N_2O$ . Aquí, el  $NH_3$  sirve como agente reductor tanto para el  $NO_x$  como para el  $N_2O$ . Aunque el procedimiento opera a temperaturas menores a 500 °C, éste presenta, al igual que el procedimiento mencionado anteriormente, la desventaja inherente de que se requiere una cantidad aproximadamente  
15 equimolar de agente reductor (aquí  $NH_3$ ) para eliminar el contenido de  $N_2O$ .

El documento WO-A-01/51,181 describe un procedimiento para la eliminación de  $NO_x$  y  $N_2O$ , en donde un gas de proceso o gas de salida se hace pasar a través de dos zonas de reacción que contienen zeolitas cargadas de hierro como catalizadores. En la primera zona de reacción, se  
20 elimina el  $N_2O$ , se añade amoníaco a la mezcla de gas entre la primera y la segunda zona de reacción y el  $NO_x$  se reduce en la segunda zona de reducción.

Ahora se ha encontrado sorpresivamente que la efectividad del procedimiento mencionado anteriormente puede incrementarse considerablemente cuando la reducción del contenido de  $N_2O$  al grado deseado de eliminación no se produce exclusivamente en la primera zona de reacción, sino que en lugar de ello la zona de reacción para la reducción de  $NO_x$  puede también utilizarse para reducir el contenido de  $N_2O$ . Esto se ha hecho posible dado que se ha establecido sorpresivamente que es posible la reducción simultánea de  $NO_x$  (por ejemplo, por medio de  $NH_3$ ) y la descomposición de  $N_2O$  utilizando catalizadores de zeolita cargada de hierro.

10 La contribución del segundo paso de reacción para la descomposición del  $N_2O$  es particularmente importante cuando el procedimiento se realiza a presiones elevadas, es decir a presiones superiores a 200 KPa de preferencia superiores a 400 KPa.

Uno de los propósitos de la presente invención es proveer un

15 procedimiento simple pero económico que proporcione buenas conversiones tanto para la eliminación de  $NO_x$  como para la eliminación de  $N_2O$  y presente costos mínimos de capital y operación. Lo anterior incluye no sólo la energía para determinar la temperatura de operación necesaria, sino también el consumo de agente reductor y las pérdidas de energía debidas a resistencias

20 al flujo en el lecho catalizador (caídas de presión). Los costos de capital se determinan básicamente a través de las cantidades requeridas de catalizador y los volúmenes del aparato asociados con ello.

Además, existe el problema de introducir el agente reductor que debe mezclarse íntimamente con el flujo de gas a ser tratado, con el fin de asegurar una muy alta eficiencia del agente reductor (evitar reacciones secundarias y paso sin reacción). El mezclador necesario para este propósito

5 debe ocupar el menor espacio posible debido a consideraciones de instalación y economía.

Estos propósitos se logran a través del procedimiento de la invención y del aparato de la invención.

La invención provee un procedimiento para reducir el contenido

10 de  $\text{NO}_x$  y  $\text{N}_2\text{O}$  en gases, en particular en los gases de proceso y gases de salida, lo cual comprende las medidas de: a) hacer pasar el gas que contiene  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{NO}_x$  a través de una secuencia de dos lechos catalizadores que comprenden una o más zeolitas cargadas de hierro; b) añadir un agente reductor de  $\text{NO}_x$  entre los lechos catalizadores; c) establecer una temperatura

15 de menos de  $500^\circ\text{C}$  en el primer lecho catalizador y segundo lecho catalizador; d) establecer una presión de gas de por lo menos 2 bar en las dos lechos catalizadores; e) seleccionar una velocidad de espacio en el primer y segundo lecho catalizador, de modo que una reducción en el contenido de  $\text{N}_2\text{O}$  del gas no mayor al 90%, con base en el contenido de  $\text{N}_2\text{O}$  a la entrada

20 del primer lecho catalizador, se produzca en el primer lecho catalizador y que una reducción adicional en el contenido de  $\text{N}_2\text{O}$  del gas en por lo menos 30%, con base en el contenido de  $\text{N}_2\text{O}$  a la entrada al segundo lecho catalizador, se produzca en el segundo lecho catalizador.

En el primer lecho catalizador para la descomposición pura del  $N_2O$ , el  $NO_x$  que aún se encuentra presente en el gas acelera, como es esperado, la descomposición deseada del  $N_2O$  por medio de una acción de activación, como se ha descrito para distintas proporciones de  $N_2O/NO_x$  por  
5 Kögel et al. en Catal. Comm. 2 (2001) 273-6.

Sin embargo, una reducción apreciable en la concentración de  $N_2O$  por descomposición en nitrógeno y oxígeno, puede activarse en el segundo lecho catalizador también. Esto fue sorprendente dado que, en primer lugar, el contenido de  $NO_x$  que activa la descomposición del  $N_2O$  se  
10 reduce al añadir el agente reductor y, en segundo lugar, se esperaba que el agente reductor fuera absorbido temporalmente en la superficie catalizadora y que, por lo tanto, bloqueara los sitios activos para la descomposición del  $N_2O$ .

Bajo las condiciones de procedimiento elegidas, es decir presiones elevadas y, en particular, una proporción reducida de  $NH_3/NO_x$ ,  
15 estas influencias obviamente no ocurren.

Por lo tanto, el procedimiento de la invención hace posible realizar tanto la descomposición de  $N_2O$  como la reducción de  $NO_x$  a una baja temperatura de operación y velocidades espaciales económicas, al mismo tiempo que logra altos grados de eliminación de  $N_2O$  y  $NO_x$ .

20 Para los propósitos de la presente invención, la velocidad espacial es el volumen de la mezcla de gas (medido a  $0^\circ$  y 1.014 bar) por hora, dividido entre el volumen del catalizador. Por lo tanto, la velocidad espacial

puede determinarse a través del flujo de volumen del gas y/o a través de la cantidad de catalizador.

El gas cargado con óxidos de nitrógeno generalmente se hace pasar a través del catalizador a una velocidad espacial de entre 200 y 200,000  $\text{h}^{-1}$ , de preferencia de entre 5,000 y 100,000  $\text{h}^{-1}$ , de mayor preferencia de entre 5,000 y 50,000  $\text{h}^{-1}$ , con base en el volumen total de catalizador de los dos lechos catalizadores.

Después de abandonar el primer lecho catalizador, el contenido de  $\text{N}_2\text{O}$  es de preferencia, de conformidad con el procedimiento de la invención, superior a 200 ppm, de mayor preferencia superior a 300 ppm. Una reducción no mayor al 90%, de preferencia no mayor al 80%, en el contenido de  $\text{N}_2\text{O}$  presente al inicio del primer lecho catalizador, se produce en el primer lecho catalizador.

Después de abandonar el primer lecho catalizador, el gas que contiene  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{NO}_x$  se mezcla primero con un agente reductor gaseoso, de preferencia con  $\text{NH}_3$  y, subsiguientemente, se hace pasar a través del catalizador a una temperatura que, de preferencia, sea menor a 450 °C y a la velocidad espacial elegida para lograr la eliminación simultánea del  $\text{N}_2\text{O}$  (por descomposición) y  $\text{NO}_x$  (por reducción).

En el segundo lecho catalizador, se produce una reducción adicional de por lo menos 30%, de preferencia de por lo menos 40%, en el contenido de  $\text{N}_2\text{O}$  presente al inicio del segundo lecho catalizador.

En el procedimiento de la invención, las zeolitas con contenido de hierro se utilizan en el primer y segundo lecho catalizador. Los catalizadores utilizados en los lechos catalizadores respectivos pueden ser distintos o pueden, de preferencia, ser el mismo catalizador.

- 5           La separación física de los lechos catalizadores hace posible establecer la temperatura del segundo lecho catalizador o del flujo de gas que se introduce en el mismo por eliminación o introducción de calor, de modo que sea mayor o menor que aquella del primer lecho catalizador.

- 10           La temperatura del flujo de gas en el primer lecho catalizador en donde sólo  $N_2O$  se elimina y también en el segundo lecho catalizador en donde  $N_2O$  y  $NO_x$  se eliminan es, de conformidad con la invención, menor a  $500^\circ C$ , de preferencia dentro de la escala de entre  $250$  y  $500^\circ C$ , de mayor preferencia de entre  $300$  y  $450^\circ C$  y, de mayor preferencia aún, entre  $350$  y  $450^\circ C$ . La temperatura en el segundo lecho catalizador corresponde, de  
15           preferencia, a la temperatura en el primer lecho catalizador. La temperatura en el lecho catalizador puede determinarse ventajosamente como la media aritmética de la temperatura del flujo de gas a la entrada y a la salida del lecho catalizador.

- 20           La elección de la temperatura de operación se realiza, al igual que para la velocidad espacial seleccionada, por el grado deseado de eliminación de  $N_2O$ .

La temperatura, flujo de volumen y cantidad de catalizador en el primer lecho catalizador se seleccionan, de preferencia, de modo que no más

137  
137

del 90%, de preferencia no más del 80% y, de mayor preferencia no más del 70%, del  $N_2O$  presente al inicio del primer lecho catalizador se descomponga en el primer lecho catalizador.

La temperatura, flujo de volumen y cantidad de catalizador en el  
5 segundo lecho catalizador se seleccionan, de preferencia, de modo que una reducción adicional en el contenido de  $N_2O$  del gas de por lo menos 30%, con base en el contenido de  $N_2O$  a la entrada del segundo lecho catalizador, ocurra en el segundo lecho catalizador.

El procedimiento de la invención se realiza a una presión  
10 elevada de por lo menos 200 KPa de preferencia de lo por lo menos 300KPa, de mayor preferencia de 400 a 2500KPa. La introducción del agente reductor entre el primer lecho catalizador y el segundo lecho catalizador, es decir corriente abajo del primero y corriente arriba del segundo lecho catalizador, se realiza por medio de un dispositivo adecuado, por ejemplo una válvula de presión  
15 apropiada o boquillas configuradas apropiadamente.

En la primera zona de reacción, se prefiere generalmente una concentración de agua relativamente baja, dado que un contenido de agua muy alto haría que fueran necesarias temperaturas de operación altas (por ejemplo,  $> 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Dependiendo del tipo de zeolita utilizado y del momento  
20 de la operación, esto podría superar los límites de estabilidad hidrotérmica del catalizador. Sin embargo, el contenido de  $NO_x$  desempeña un papel esencial aquí, pues puede detener la desactivación por agua.

En el caso de la reducción de  $\text{NO}_x$  en la segunda zona de reacción, el alto contenido de agua desempeña un papel menor, pues aquí se logran altos grados de eliminación de  $\text{NO}_x$ , incluso a temperaturas relativamente bajas,

5 El agente reductor se utiliza en la cantidad requerida para reducir el  $\text{NO}_x$ . Para los propósitos de la presente descripción, ésta es aquella cantidad de agente reductor que es necesaria para reducir el  $\text{NO}_x$  presente en la mezcla de gas, ya sea por completo o a la concentración final deseada, sin que ocurra una reducción evidente del  $\text{N}_2\text{O}$ .

10 Como agentes reductores para los propósitos de la invención, resulta posible utilizar sustancias que tienen una alta actividad y selectividad para la reducción del  $\text{N}_2\text{O}$  y cuya selectividad y actividad bajo las condiciones de reacción seleccionadas es mayor que aquella para la posible reducción de  $\text{N}_2\text{O}$ .

15 Los agentes reductores que pueden utilizarse para los propósitos de la invención son, por ejemplo, hidrocarburos, hidrógeno, monóxido de carbono, amoníaco o mezclas de los mismos, por ejemplo gas de síntesis. Se da particular preferencia al amoníaco o sustancias que liberan amoníaco cuando se introducen, por ejemplo urea o carbamato de amonio.

20 La cantidad de agente reductor añadido no debe ser notablemente mayor a aquella requerida para la reducción del  $\text{NO}_x$  bajo las condiciones de reacción seleccionadas.

En el caso del amoníaco como agente reductor, se utiliza, dependiendo del grado deseado al que el contenido de  $\text{NO}_x$  debe reducirse, hasta un máximo de 1.2, de preferencia de 1.0 a 1.2 moles de amoníaco por mol de  $\text{NO}_x$ . Si se desea un grado relativamente bajo de eliminación de  $\text{NO}_x$ ,  
5 la cantidad máxima de amoníaco es de 1.2\* y moles por mol de  $\text{NO}_x$ ; y es el porcentaje de  $\text{NO}_x$  que debe consumirse en la reducción.

Cuando se eligen los catalizadores y condiciones de procedimiento adecuados, el  $\text{NH}_3$  añadido no actúa como agente reductor del  $\text{N}_2\text{O}$ , sino que en lugar de ello reduce selectivamente el  $\text{NO}_x$  presente en el  
10 gas de salida.

Por lo tanto, el procedimiento de la invención hace posible la eliminación del  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{NO}_x$  a una temperatura de operación más baja, con un consumo pequeño de agente reductor gaseoso, por ejemplo  $\text{NH}_3$ , que hasta ahora no ha sido posible por medio de los procedimientos descritos en la  
15 técnica anterior.

Se presenta una ventaja particularmente importante cuando deben eliminarse cantidades grandes de  $\text{N}_2\text{O}$ .

La forma en que se introduce el agente reductor gaseoso en el flujo de gas a ser tratado puede elegirse libremente para los propósitos de la  
20 invención, siempre y cuando la introducción se realice corriente arriba del segundo lecho catalizador. El agente reductor puede introducirse, por ejemplo, en la línea de entrada corriente arriba del contenedor para el segundo lecho catalizador o inmediatamente antes del lecho catalizador. El agente reductor

puede introducirse en forma de un gas o de otro modo, como un líquido o solución acuosa que se vaporice en el flujo de gas a ser tratado.

Los catalizadores utilizados de conformidad con la invención comprenden básicamente una o más zeolitas cargadas con hierro, de preferencia en una cantidad de > 50% en peso, de mayor preferencia > 70% en peso. Por lo tanto, por ejemplo, no sólo la zeolita Fe-ZSM-5, sino también una zeolita que contenga hierro además, por ejemplo una zeolita que contenga hierro del tipo MFI o FER, puede encontrarse presente en el catalizador utilizado de conformidad con la invención. Además, el catalizador utilizado de conformidad con la invención puede también comprender otros aditivos que son conocidos por el experto en la técnica, por ejemplo agentes ligantes.

Los catalizadores utilizados de conformidad con la invención se basan, de preferencia, en zeolitas en las que se ha introducido hierro por intercambio de iones en estado sólido. Las zeolitas de amonio disponibles en el mercado (por ejemplo,  $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ ) y sales de hierro apropiadas (por ejemplo,  $\text{FeSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$ ) generalmente se utilizan como materiales de partida para este propósito y se mezclan intensivamente entre sí a través de medios mecánicos en un molino de bolas a temperatura ambiente (Turek et al.; Appl. Catal. 184, (1999) 249-256; documento EP-A-0 955 080). Las referencias se incorporan por medio de la presente de manera expresa por referencia. Los polvos catalizadores obtenidos se calcinan subsiguientemente en aire a temperaturas en la escala entre 400 y 600 °C en un horno de recocer.

Después de la calcinación, las zeolitas que contienen hierro se lavan intensivamente en agua destilada, se filtran y secan. Las zeolitas que contienen hierro obtenidas de esta forma se añaden subsiguientemente a agentes ligantes adecuados y se mezclan y, por ejemplo, se extruyen para  
5 formar cuerpos catalizadores cilíndricos. Los agentes ligantes adecuados incluyen todos los agentes ligantes que se acostumbra utilizar. Los más ampliamente utilizados aquí son los silicatos de aluminio como el caolín.

De conformidad con la presente invención, las zeolitas que pueden utilizarse están cargadas con hierro. El contenido de hierro puede ser  
10 de hasta 25%, pero es de preferencia entre 0.1 y 10%, con base en la masa de zeolita.

Las zeolitas cargadas de hierro son de preferencia de tipo MFI, BEA, FER, MOR, FAU y/o MEL, en particular del tipo ZSM-5.

En una modalidad preferida, zeolitas cargadas de hierro cuya  
15 estructura de cristales no tiene poros o canales con diámetros cristalográficos mayores o iguales a  $7 \cdot 10^{-10}$  m, se utilizan por lo menos en el segundo lecho catalizador.

Estas incluyen zeolitas cargadas con hierro del tipo MFI, FER y/o MEL, de preferencia del tipo ZSM-5.

20 El procedimiento de la invención también puede realizarse utilizando zeolitas en las que parte del aluminio de estructura de cristales se ha reemplazado isomórficamente con uno o más elementos, por ejemplo por uno o más elementos seleccionados de entre B, Be, Ga, Fe, Cr, V, As, Sb y

Bi. Igualmente se incluye el uso de zeolitas en las que la estructura de cristales de silicio se reemplaza isomórficamente por uno o más elementos, por ejemplo por uno o más elementos seleccionados de entre Ge, Ti, Zr y Hf.

Se proporcionan detalles precisos sobre la configuración o  
5 estructura de las zeolitas utilizadas de conformidad con la invención en Atlas of Zeolite Structure Types, Elsevier, 4ª edición revisada 1996, que se incorpora expresamente por medio de la presente por referencia.

En el procedimiento de la invención, se da muy particular  
preferencia al uso de los catalizadores de zeolitas definidos anteriormente que  
10 se han tratado con vapor de agua (catalizadores vaporizados). Dicho tratamiento elimina el aluminio de la estructura de cristales de la zeolita y es conocido como tal por el experto en la técnica. Estos catalizadores de zeolitas tratados hidrotérmicamente despliegan de manera sorpresiva una actividad particularmente alta en el procedimiento de la invención.

15 Se da preferencia al uso de catalizadores de zeolita tratados hidrotérmicamente que han sido cargados con hierro y en los que la proporción del aluminio extra a la estructura de cristales con respecto al aluminio de estructura de cristales es de por lo menos 1:2, de preferencia de 1:2 a 20:1.

20 El contenido de agua del gas de reacción se encuentra, de preferencia, en la escala de < 25% en volumen, de preferencia en la escala de < 15% en volumen. Generalmente debe preferirse un contenido de agua bajo.

En general, se prefiere una concentración de agua relativamente baja, dado que un contenido de agua relativamente alto haría que las temperaturas de operación fueran relativamente altas. Dependiendo del tipo de zeolita utilizada y del tiempo de operación, esto podría superar los límites de estabilidad hidrotérmica del catalizador, por lo que debe adaptarse al caso particular elegido.

La presencia de  $\text{CO}_2$  y de otros constituyentes de desactivación del gas de reacción que son conocidos por el experto en la técnica, también debe minimizarse si es posible, pues tendría un efecto adverso sobre la eliminación del  $\text{N}_2\text{O}$ .

El procedimiento de la invención también funciona en presencia de  $\text{O}_2$ , pues los catalizadores utilizados de conformidad con la invención tienen selectividades apropiadas que suprimen la reacción del agente reductor gaseoso, por ejemplo  $\text{NH}_3$ , con  $\text{O}_2$  a temperaturas de  $< 500^\circ\text{C}$ .

Todos estos factores de influencia y también el rendimiento final elegido para el catalizador, por ejemplo la velocidad espacial, deben tomarse en cuenta al elegir la temperatura de operación apropiada de la zona de reacción.

De preferencia, el procedimiento de la invención puede utilizarse en la producción de ácido nítrico, para gases de salida de centrales generadoras o para turbinas de gas. Los gases de proceso y gases de salida que contienen óxidos de nitrógeno y de los que pueden eliminarse los óxidos de nitrógeno de manera poco costosa por medio del procedimiento descrito en

134  
~~134~~

la presente, se obtienen en estos procedimientos. El procedimiento de la invención se utiliza de preferencia para el gas de cola de la producción de ácido nítrico corriente abajo de la torre de absorción.

La configuración de los lechos catalizadores puede elegirse libremente para los propósitos de la invención. Por lo tanto, por ejemplo, el catalizador o catalizadores pueden disponerse en un lecho catalizador a través del cual el gas fluye axialmente o, de preferencia, radialmente en uno o más contenedores.

La invención provee además un aparato para reducir el contenido de  $\text{NO}_x$  y  $\text{N}_2\text{O}$  en gases, de preferencia en gases de proceso y gases de salida, que comprende: A) dos lechos catalizadores que se conectan en serie y en donde cada uno comprende uno o más zeolitas cargadas con hierro y a través de los cuales fluye el gas que contiene  $\text{NO}_x$  y  $\text{N}_2\text{O}$ ; B) un dispositivo para introducir un agente reductor gaseoso en el flujo del gas que contiene  $\text{NO}_x$  y  $\text{N}_2\text{O}$  localizado entre los lechos catalizadores, en donde C) el gas que contiene  $\text{NO}_x$  y  $\text{N}_2\text{O}$  fluye radialmente a través de por lo menos uno de los lechos catalizadores.

En una modalidad preferida, ambos lechos catalizadores se disponen en un contenedor que reduce considerablemente los costos del aparato.

De conformidad con la invención, el gas a ser purificado fluye radialmente a través de por lo menos un lecho catalizador, de preferencia

1765

ambos lechos catalizadores, lo que produce una reducción considerable de la caída de presión.

Los lechos catalizadores a través de los cuales fluye el gas radialmente se configuran, por ejemplo en forma de cilindros huecos, pero  
5 también pueden presentar otras formas. Los lechos catalizadores a través de los cuales fluye el gas radialmente pueden disponerse uno por arriba de otro o puede elegirse una combinación de lechos catalizadores a través de los cuales se produce el flujo axial y radial. La ruta del gas es prescrita por separadores dispuestos adecuadamente entre los lechos catalizadores, de  
10 modo que el gas fluya en primer lugar a través del primer lecho catalizador y después a través del segundo lecho catalizador.

En el caso de los lechos catalizadores a través de los cuales el gas fluye radialmente, éstos también pueden presentar la forma de cilindros huecos dispuestos concéntricamente uno dentro del otro. También en esta  
15 modalidad, debe asegurarse que la ruta del gas sea prescrita por separadores dispuestos adecuadamente entre los lechos catalizadores, de modo que el gas fluya en primer lugar a través del primer lecho catalizador y después a través del segundo lecho catalizador.

La dirección del flujo del gas en el reactor radial puede ser de  
20 adentro hacia fuera o de afuera hacia adentro.

En una modalidad preferida, hay dos lechos catalizadores a través de los cuales el gas fluye radialmente, por ejemplo en forma de dos cilindros huecos, que tienen distintas dimensiones, en donde la dimensión

148  
146

externa de un lecho catalizador es menor que la dimensión interna del otro lecho catalizador y en donde ambos lechos catalizadores se encuentran dispuestos concéntricamente y en donde la ruta del gas es prescrita por separadores dispuestos adecuadamente entre los lechos catalizadores, de modo que el gas fluya en primer lugar a través del primer lecho catalizador y después a través del segundo lecho catalizador.

En una modalidad preferida adicional del aparato de la invención, el gas que ha pasado a través del primer lecho catalizador se hace pasar a un mezclador que, de preferencia, se ubica en el centro del aparato, y se provee una línea de alimentación para el agente reductor que se abre hacia el espacio corriente abajo del primer lecho catalizador y antes o, de preferencia, hacia el mezclador, en donde el gas a ser purificado se hace pasar a través del segundo lecho catalizador antes de abandonar el mezclador.

El mezclador sirve para distribuir el agente reductor íntimamente en el flujo de gas. Para los propósitos de la invención, el mezclador puede configurarse libremente, por ejemplo como un mezclador estático con internos apropiados o como un mezclador dinámico. La forma más simple de un tubo a través del cual el flujo es de preferencia turbulento, también es posible como mezclador para los propósitos de la invención.

Las figuras 1 a 6 muestran modalidades preferidas del aparato de la invención en una sección longitudinal.

La figura 1 describe un aparato de conformidad con la invención con la entrada de gas 1 y la salida de gas 2. En el espacio interior superior

117  
147

más cercano a la entrada de gas 1, el primer lecho catalizador se encuentra dispuesto en forma de un cilindro hueco 4 y se ubica en una pared divisoria que divide el interior del aparato en dos mitades. Además, la cara del extremo superior del cilindro hueco 4 se encuentra cerrada por una pared divisoria. El gas a ser purificado fluye a través de la entrada de gas 1 y, a través de la brecha anular de la entrada 7, al primer lecho catalizador, fluye radialmente a través del primer lecho catalizador hacia la brecha anular de la salida 8 del primer lecho catalizador. A partir de ahí, fluye hacia el mezclador 6 en cuyo extremo de entrada se encuentra una abertura de una línea de entrada 3 para el agente reductor. El mezclador 6 atraviesa la pared divisoria y entonces el gas fluye, a través de la brecha anular de la entrada 9, al segundo lecho catalizador 5 ubicado por debajo del primer lecho catalizador 4, radialmente a través del segundo lecho catalizador hacia la brecha anular de la salida 10 del segundo lecho catalizador 5. De ahí, el gas purificado abandona el aparato a través de la salida de gas 2.

La figura 2 muestra una modalidad similar a aquella de la figura 1, con las diferencias de que el primer lecho catalizador 4 se ubica por debajo del segundo lecho catalizador 5 y de que la entrada de gas 1 y la salida de gas 2 se disponen lateralmente en el aparato. Los demás números de referencia tienen los significados proporcionados en la descripción de la figura 1.

La figura 3 describe una modalidad adicional del aparato de la invención con la entrada de gas 1 y la salida de gas 2. Aquí, el primer lecho

catalizador 4 y el segundo lecho catalizador 5 se configuran como dos cilindros huecos dispuestos concéntricamente uno dentro del otro. El primer lecho catalizador 4 se ubica fuera de una pared divisoria concéntrica 11 que cierra la cara del extremo inferior del lecho catalizador 4, las brechas anulares 7 y 8, así como también el interior del aparato y la cara de extremo superior del segundo lecho catalizador 5. El gas a ser purificado se introduce al aparato a través de la entrada de gas 1 y fluye radialmente a través del primer lecho catalizador desde la entrada de la brecha anular externa 7 hacia adentro a la salida de la brecha anular 8. Desde ahí fluye hacia el mezclador 6 en cuyo extremo de entrada se encuentra la abertura de una línea de entrada 3 para el agente reductor. El mezclador 6 se abre hacia el interior del segundo lecho catalizador 5, que es cerrado en la parte inferior por una pared divisoria. El gas fluye entonces, a través de la brecha anular de la entrada 9, al segundo lecho catalizador 5, radialmente hacia afuera a través del segundo lecho catalizador hacia la brecha anular de la salida 10 del segundo lecho catalizador 5. De ahí el gas purificado abandona el aparato a través de la salida de gas 2.

La figura 4 muestra una modalidad similar a aquella de la figura 3, con la diferencia de que el primer lecho catalizador 4 conforma el cilindro hueco interno y el segundo lecho catalizador 5 conforma el cilindro hueco externo. Los demás números de referencia tienen los significados proporcionados en la descripción de la figura 3.

149/149

La figura 5 muestra una modalidad en la que se proveen un lecho catalizador a través del cual el gas fluye axialmente y un lecho catalizador a través del cual el gas fluye radialmente. El gas fluye a través de la entrada de gas 1 axialmente a través del primer lecho catalizador 4 y hacia el mezclador 6. El aparato tiene una pared divisoria que divide el interior del aparato en dos mitades. En el extremo de entrada del mezclador 6, se encuentra la abertura de una línea de entrada 3 para el agente reductor. Desde el mezclador 6, el gas fluye hacia la brecha anular de la entrada 9 al segundo lecho catalizador 5 y radialmente a través de éste hacia la brecha anular de la salida 10. De ahí, el gas purificado abandona el aparato a través de la salida de gas 2.

La figura 6 muestra una modalidad similar a aquella de la figura 5, con la diferencia de que el gas fluye radialmente a través del primer lecho catalizador 4 y axialmente a través del segundo lecho catalizador 5. Los demás números de referencia tienen los significados proporcionados en la descripción de la figura 3.

El procedimiento de la invención se ilustra con el siguiente ejemplo.

El catalizador utilizado era una zeolita cargada con hierro del tipo ZSM-5. El catalizador Fe-ZSM-5 se preparó a partir de intercambio de iones en estado sólido comenzando con una zeolita disponible en el mercado en forma de amonio (ALSI-PENTA, SM27). Los detalles concernientes a la preparación pueden tomarse de: M. Rauscher, K. Kesore, E. Mönnig, W.

Schwieger, A. Tiller, T. Turek: "Preparation of highly active Fe-ZSM-5 catalyst through solid state ion exchange for the catalytic decomposition of  $N_2O$ " en Appl. Catal. 184 (1999) 249-256.

Los polvos catalizadores se calcinaron en aire a 823 K durante 6 horas, se lavaron y secaron durante la noche a 383 K. Después de la adición de agentes ligantes apropiados, los polvos se extruyeron para conformar cuerpos catalizadores cilíndricos.

Como aparato para reducir el contenido de  $NO_x$  y  $N_2O$ , se utilizaron dos reactores de tubo que se conectaron en serie y en donde cada uno de ellos se cargó con tal cantidad del catalizador mencionado anteriormente que se produjo en cada caso una velocidad espacial de  $15,000\text{ h}^{-1}$  con base en el flujo de gas que fluía hacia adentro. Se añadió gas  $NH_3$  entre las dos zonas de reacción. La temperatura de operación de las zonas de reacción se estableció por medio de calentamiento. El análisis de los flujos de gas que se introducen y abandonan los reactores se realizó por medio de un analizador de gases FTIR.

Con concentraciones de entrada de 1,500 ppm de  $N_2O$ , 350 ppm de  $NO_x$ , 3,000 ppm de  $H_2O$  y 1.2% en volumen de  $O_2$  y  $N_2$  y con adición intermedia de  $NH_3$  a una temperatura de operación uniforme de  $425\text{ }^\circ\text{C}$  y una presión de operación de  $650\text{ KPa}$  se obtuvieron los resultados de conversión para el  $N_2O$ ,  $NO_x$  y  $NH_3$  que se presentan en el siguiente cuadro.

**CUADRO**

|                           | Concentración de entrada  | Concentración de salida | Conversión |
|---------------------------|---------------------------|-------------------------|------------|
| N <sub>2</sub> O          | 1,500 ppm<br>(reactor 1)  | 540 ppm<br>(reactor 1)  | 64%        |
| NO <sub>x</sub> (x = 1-2) | 360 ppm<br>(reactor 2)    | 80 ppm<br>(reactor 2)   | 78%        |
| NH <sub>3</sub>           | 310 ppm *)<br>(reactor 2) | 0 ppm<br>(reactor 2)    | 100%       |
| N <sub>2</sub> O          | 540 ppm<br>(reactor 2)    | 190 ppm<br>(reactor 2)  | 65%        |

\*) añadido entre el primer reactor y el segundo reactor

152  
152

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para reducir el contenido de NO<sub>x</sub> y N<sub>2</sub>O en gases, en particular en gases de proceso y gases libres, el cual comprende las etapas:
  - a) pasar el gas que contiene N<sub>2</sub>O- y NO<sub>x</sub> a través de una secuencia de dos lechos catalizadores que comprenden una o más zeolitas cargadas de hierro;
  - b) agregar un agente de reducción para NO<sub>x</sub> entre los lechos catalizadores;
  - c) establecer una temperatura menor a 500°C en el primer lecho catalizador y el segundo lecho catalizador;
  - d) establecer una presión de gas de por lo menos 200 KPa en los dos lechos catalizadores;
  - e) seleccionar una velocidad espacial en el primer y segundo lecho catalizadores, de modo que una reducción en el contenido de N<sub>2</sub>O del gas en no más del 90%, con base en el contenido de N<sub>2</sub>O a la entrada al primer lecho catalizador, se produzca en el primer lecho catalizador y un contenido de N<sub>2</sub>O mayor a 200 ppm se establezca y que una reducción adicional en el contenido de N<sub>2</sub>O del gas en por lo menos 30%, con base en el contenido de N<sub>2</sub>O a la entrada al segundo lecho catalizador, se produzca en el segundo lecho catalizador.
2. El proceso como se reivindicó en la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza el mismo catalizador en el primer y segundo lecho catalizador.
3. El proceso como se reivindicó en la reivindicación 1, caracterizado porque la zeolita o zeolitas cargada(s) de hierro es/son del tipo MFI, BEA, FER, MOR, FAU y/o MEL.
4. El proceso como se reivindicó en la reivindicación 3, caracterizado porque la zeolita cargada de hierro es del tipo MFI.

5. El proceso como se reivindicó en la reivindicación 1, caracterizado porque la zeolita es un Fe-ZSM-5.
- 5 6. El proceso como se reivindicó en la reivindicación 1, caracterizado porque el proceso se lleva a cabo a una presión en el rango de desde 400KPa a 2500 KPa.
7. El proceso como se reivindicó en la reivindicación 1, caracterizado  
10 porque se usa amoniaco como agente reductor del NOx y se emplea en una cantidad de desde 1,0 a 1,2 moles por mol de NOx a ser eliminado.
8. El proceso como se reivindicó en la reivindicación 1, caracterizado  
15 porque el gas que contiene NOx- y N<sub>2</sub>O- se hace pasar a través de cada uno se los lechos catalizadores a una velocidad espacial de desde 5000 a 50000 h<sup>-1</sup>, con base en el volumen total de catalizador de los dos lechos catalizadores.
9. El proceso como se reivindicó en la reivindicación 1, caracterizado  
20 porque la temperatura en la primera y segunda zona de reacción es de 350 a 450°C.
10. El proceso como se reivindicó en la reivindicación 1, caracterizado  
25 porque las zeolitas cargadas con hierro que se han tratado con vapor de agua se utilizan en por lo menos uno de los lechos catalizadores.
11. El proceso como se reivindicó en la reivindicación 1, caracterizado  
porque las zeolitas cargadas con hierro en las que la proporción de aluminio extra a la estructura de cristales con respecto al aluminio de estructura de  
30 cristales es de por lo menos 0,5 se utilizan como catalizadores en por lo menos uno de los lechos catalizadores.
12. El proceso como se reivindicó en la reivindicación 1, caracterizado  
35 porque se integra en el proceso para la producción de ácido nítrico.
13. El proceso como se reivindicó en la reivindicación 1, caracterizado porque se integra en el proceso de operación de una turbina a gas.

14. El proceso como se reivindicó en la reivindicación 1, caracterizado porque se integra en el proceso de operación de un central generadora.

5 15. Un aparato para reducir el contenido de NOx y N<sub>2</sub>O en gases, en particular en gases de proceso y gases libres, que comprende:

- A) dos lechos catalizadores que están conectados en serie y en donde cada uno comprende una o más zeolitas cargadas con hierro y a través de los cuales fluye el gas que contiene NOx- y N<sub>2</sub>O-;
- 10 B) un dispositivo para introducir un agente reductor gaseoso dentro de la corriente de gas que contiene NOx- y N<sub>2</sub>O- ubicado entre los lechos catalizadores, que comprende un mezclador a través del cual pasa el gas que ha fluido a través del primer lecho catalizador y una línea de alimentación para el agente reductor que se abre hacia el espacio
- 15 corriente abajo del primer lecho catalizador y antes o hacia el mezclador, en donde el gas a ser purificado se hace pasar a través del segundo lecho catalizador después de abandonar el mezclador, en donde
- 20 C) por lo menos uno de los lechos catalizadores se configura como un cilindro hueco a través del cual fluye radialmente el gas que contiene NOx y N<sub>2</sub>O.

25 16. El aparato como se reivindicó en la reivindicación 15, caracterizado porque ambos lechos catalizadores se disponen en un contenedor.

17. El aparato como se reivindicó en la reivindicación 15, caracterizado porque el gas que contiene NOx- y N<sub>2</sub>O- fluye radialmente a través de ambos lechos catalizadores.

30 18. El aparato como se reivindicó en la reivindicación 15, caracterizado porque dos lechos catalizadores a través de los cuales el gas fluye radialmente están dispuestos uno encima del otro o porque se encuentra presente una combinación de los lechos catalizadores a través de los cuales el gas fluye axial y radialmente y que se encuentran dispuestos uno encima

35 del otro, en donde trayectoria del gas es prescrita por separados dispuestos adecuadamente entre los lechos catalizadores, de modo que el gas fluya primero a través del primer lecho catalizador y luego a través del segundo lecho catalizador.

153  
x\$

19. El aparato como se reivindicó en la reivindicación 15, caracterizado porque se encuentran presentes dos lechos catalizadores a través de los cuales el gas fluye radialmente y que presentan distintas dimensiones, en donde la dimensión externa de uno de los lechos catalizadores que es menor que la dimensión interna del otro lecho catalizador y ambos lechos catalizadores están dispuestos concéntricamente, y en donde la trayectoria del gas es prescrita por separadores adecuadamente dispuestos entre los lechos catalizadores, de modo que el gas fluya primero a través del primer lecho catalizador y luego a través del segundo lecho catalizador.
20. El aparato como se reivindicó en la reivindicación 15, caracterizado porque el gas que ha pasado a través del primer lecho catalizador se hace pasar a un mezclador localizado en el centro del aparato.
21. El aparato como se reivindicó en la reivindicación 15, caracterizado porque el mezclador está configurado como un mezclador estático o como un mezclador dinámico, preferiblemente en forma de un tubo a través del cual fluye el gas.

**SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO  
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES**

**Radicación No.** 04-123479  
**Clasificación Internacional (IPC):** B 01 D 53/86  
**Concepto Técnico No.** 1083

Patente de Invención ☒ Patente de Modelo de Utilidad ☐

Vía Nacional ☐

Vía PCT (fase nacional) ☒ Cap. I ☐ Cap. II ☒

**No. Sol. Internacional** PCT/EP03/06051  
**Fecha de Presentación Internacional** 10 de junio de 2003

Como resultado del examen definitivo, realizado con fundamento en el artículo 48 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le comunica:

**1. Documentos estudiados**

- 1.1. Descripción: Folios: 29 a 49 tal como se radicó inicialmente  
 Folios 128 a 151 tal como se modificó el 31 de enero de 2008
- 1.2. Reivindicaciones: Folios 50 a 54 tal como se radicó inicialmente  
 Folios 55 a 59 modificación fase Internacional  
 Folios 152 a 155 tal como se modificó el 31 de enero de 2008
- 1.3. Dibujos: Folios 17 a 22 tal como se radicó inicialmente
- 1.4. Prioridad:  
 Fecha 13 de junio de 2002  
 País Alemania  
 Número 10226461.9

1.5. Argumentos del solicitante Folios: 119 a 123

**2. Modificaciones (artículo 34 D.486 y art. 22 Tratado PCT)**

Se aceptan las modificaciones realizadas por el solicitante toda vez que no amplían el objeto inicial de la solicitud.

**3. Análisis de la Prioridad**

Se aceptan las prioridades anexadas, toda vez que corresponden a la misma materia de la solicitud en estudio

#### 4. Objeto de la invención

- Título de la solicitud (folio 1) PROCESO Y APARATO PARA REDUCIR EL CONTENIDO DE  $\text{NO}_x$  Y  $\text{N}_2\text{O}$  EN GASES
- Las reivindicaciones 1 a 21 de la solicitud en estudio se refieren a:
  - (1) Un proceso para reducir el contenido de  $\text{NO}_x$  y  $\text{N}_2\text{O}$  en gases, en particular en gases de proceso y gases libres, el cual comprende las etapas:
    - a) pasar el gas que contiene  $\text{N}_2\text{O}$ - y  $\text{NO}_x$ - a través de una secuencia de dos lechos de catalizadores que comprenden una o más zeolitas cargadas de hierro,
    - b) agregar un agente de reducción para  $\text{NO}_x$  entre los lechos catalizadores,
    - c) establecer una temperatura de menos de  $500^\circ\text{C}$  en el primer lecho catalizador y el segundo lecho catalizador,
    - d) establecer una presión de gas de por lo menos 200 KPa en los dos lechos catalizadores,
    - e) seleccionar una velocidad espacial en el primer y segundo lechos catalizadores de modo que una reducción en el contenido de  $\text{N}_2\text{O}$  del gas en no más del 90%, con base en el contenido de  $\text{N}_2\text{O}$  a la entrada al primer lecho catalizador, se produzca en el primer lecho catalizador y un contenido de  $\text{N}_2\text{O}$  mayor a 200 ppm se establezca y que una reducción adicional en el contenido de  $\text{N}_2\text{O}$  del gas en por lo menos 30%, con base en el contenido de  $\text{N}_2\text{O}$  a la entrada al segundo lecho catalizador, se produzca en el segundo lecho catalizador en el segundo lecho catalizador
  - (15) Un aparato para reducir el contenido de  $\text{NO}_x$  y  $\text{N}_2\text{O}$  en gases, en particular en gases de proceso y gases libres que comprende:
    - Dos lechos catalizadores que están conectados en serie y en donde cada uno comprende una o más zeolitas cargadas con hierro y a través de los cuales fluye el gas que contiene  $\text{NO}_x$  y  $\text{N}_2\text{O}$
    - Un dispositivo para introducir un agente reductor gaseoso dentro de la corriente de gas que contiene  $\text{NO}_x$  y  $\text{N}_2\text{O}$  ubicado entre los lechos catalizadores, que comprende un mezclador a través del cual pasa el gas que ha fluido a través del primer lecho catalizador y una línea de alimentación para el agente reductor que se abre hacia el espacio corriente abajo del primer lecho catalizador y antes o hacia el mezclador, en donde el gas a ser purificado se hace pasar a través del segundo lecho catalizador después de abandonar el mezclador, en donde
    - Por lo menos uno de los lechos catalizadores se configura como un cilindro hueco a través del cual fluye radialmente el gas que contiene  $\text{NO}_x$  y  $\text{N}_2\text{O}$
- El anterior procedimiento y el aparato para llevarlo a cabo buscan mejores formas para reducir el contenido de óxido de nitrógeno en gases.
- La Clasificación Internacional de Patentes (IPC) para esta solicitud es B01D53/86.

## 5. De la solicitud de Patente

### 5.1. Descripción (artículo 28 D. 486)

Realizadas las modificaciones a la descripción según los requerimientos realizados en el art. 45, la presente solicitud ya cumple con el requisito de claridad o divulgación completa en la descripción. Por lo anterior, la descripción sí cumple con el requisito de claridad o comprensión de acuerdo al art. 28 de la Decisión 486.

### 5.2. Reivindicaciones (artículo 30 D 486)

Realizadas las modificaciones al capítulo reivindicatorio, este define, es claro y conciso y además está lo suficientemente sustentado por la descripción. Por lo anterior, las reivindicaciones sí cumplen con el art. 30 de la Decisión 486.

## 6. Unidad de invención (artículo 25 D 486)

La presente solicitud cumple con el requisito de unidad de invención de acuerdo al art. 25 de la Decisión 486.

## 7. Es una invención (artículo 15 D 486 literal a)-f))

Estudiado el capítulo reivindicatorio, el objeto de la solicitud puede considerarse como invención por no encontrarse dentro de lo estipulado en el art. 15 de la Decisión 486.

## 8. Excepción a la patentabilidad (artículo 20 D486 literal a)-d))

Estudiado el capítulo reivindicatorio, el objeto de la solicitud no se encuentra dentro del alcance de las excepciones señaladas en la legislación, por lo que el objeto de la solicitud puede ser patentable de acuerdo a lo estipulado en el art. 20 de la Decisión 486.

## 9. Reivindicaciones relativas a un uso o a un segundo uso (artículos 14 y 21 D 486)

Realizadas las modificaciones al capítulo reivindicatorio, según los requerimientos realizados en el art. 45, analizar ya no se encuentran reivindicaciones de uso. El objeto de la solicitud corresponde a un producto y/o un procedimiento.

## 10. Determinación del Estado de la Técnica

- La fecha que se ha tenido en cuenta para determinar el estado de la técnica es 13 de junio de 2002 la cual corresponde a la fecha de presentación de la solicitud prioritaria.
- Teniendo en cuenta la fecha indicada se realizó la búsqueda en el estado de la técnica de documentos relacionados con la solicitud encontrándose los siguientes documentos más relevantes:

| Nº | Documento   | Título                                                     | Fecha de publicación* |
|----|-------------|------------------------------------------------------------|-----------------------|
| D6 | WO 01 51181 | Method for removal of NO <sub>x</sub> and N <sub>2</sub> O | 2001.07.19            |

### 11. Análisis de patentabilidad (artículo 14 D486)

De acuerdo a lo encontrado en el capítulo reivindicatorio, lo que el solicitante quiere proteger es

- (1) *Un proceso para reducir el contenido de NO<sub>x</sub> y N<sub>2</sub>O en gases, en particular en gases de proceso y gases libres, el cual comprende las etapas:*
  - *a) pasar el gas que contiene N<sub>2</sub>O- y NO<sub>x</sub>- a través de una secuencia de dos lechos de catalizadores que comprenden una o más zeolitas cargadas de hierro,*
  - *b) agregar un agente de reducción para NO<sub>x</sub> entre los lechos catalizadores,*
  - *c) establecer una temperatura de menos de 500°C en el primer lecho catalizador y el segundo lecho catalizador,*
  - *d) establecer una presión de gas de por lo menos 200 KPa en los dos lechos catalizadores,*
  - *e) seleccionar una velocidad espacial en el primer y segundo lechos catalizadores de modo que una reducción en el contenido de N<sub>2</sub>O del gas en no más del 90%, con base en el contenido de N<sub>2</sub>O a la entrada al primer lecho catalizador, se produzca en el primer lecho catalizador y un contenido de N<sub>2</sub>O mayor a 200 ppm se establezca y que una reducción adicional en el contenido de N<sub>2</sub>O del gas en por lo menos 30%, con base en el contenido de N<sub>2</sub>O a la entrada al segundo lecho catalizador, se produzca en el segundo lecho catalizador en el segundo lecho catalizador*
- (15) *Un aparato para reducir el contenido de NO<sub>x</sub> y N<sub>2</sub>O en gases, en particular en gases de proceso y gases libres que comprende:*
  - *Dos lechos catalizadores que están conectados en serie y en donde cada uno comprende una o más zeolitas cargadas con hierro y a través de los cuales fluye el gas que contiene NO<sub>x</sub> y N<sub>2</sub>O*
  - *Un dispositivo para introducir un agente reductor gaseoso dentro de la corriente de gas que contiene NO<sub>x</sub> y N<sub>2</sub>O ubicado entre los lechos catalizadores, que comprende un mezclador a través del cual pasa el gas que ha fluido a través del primer lecho catalizador y una línea de alimentación para el agente reductor que se abre hacia el espacio corriente abajo del primer lecho catalizador y antes o hacia el mezclador, en donde el gas a ser purificado se hace pasar a través del segundo lecho catalizador después de abandonar el mezclador, en donde*
  - *Por lo menos uno de los lechos catalizadores se configura como un cilindro hueco a través del cual fluye radialmente el gas que contiene NO<sub>x</sub> y N<sub>2</sub>O*

Analizados los documentos encontrados, vista también la argumentación del solicitante en su memorial del 31 de enero de 2008 esta oficina encuentra lo siguiente:

Es claro que el estado del arte más cercano a la solicitud corresponde al documento WO01/511181. Los objetivos y la forma de llevarlos a cabo coinciden en un amplio margen.

Las restantes anterioridades señaladas por esta oficina tienen diferencias marcadas con la presente solicitud y no podrían considerarse como evidentes para una persona versada en el arte.

El documento WO 01/511181 enumera un proceso para reducir el contenido de  $\text{NO}_x$  y  $\text{N}_2\text{O}$  en gases, donde existen dos zonas de reacción, una de las cuales reduce el  $\text{NO}_2$  y la otra el  $\text{NO}_x$ . En la solicitud colombiana se pasa el gas que contiene  $\text{N}_2\text{O}$ - y  $\text{NO}_x$ - a través de una secuencia de dos lechos de catalizadores que comprenden una o más zeolitas cargadas de hierro, se agrega un agente de reducción para  $\text{NO}_x$  entre los lechos catalizadores y se busca una velocidad espacial en los lechos catalizadores de modo que hay una reducción en el contenido de  $\text{N}_2\text{O}$  del gas en no más del 90%, con base en el contenido de  $\text{N}_2\text{O}$  a la entrada al primer lecho catalizador, un contenido de  $\text{N}_2\text{O}$  mayor a 200 ppm y además una reducción adicional en el contenido de  $\text{N}_2\text{O}$  del gas en por lo menos 30%, con base en el contenido de  $\text{N}_2\text{O}$  a la entrada al segundo lecho catalizador. Lo enumerado en esta última parte es lo que diferencia notablemente la solicitud colombiana de la anterioridad y no puede considerarse que se pueda deducir por parte de un técnico medio que conozca del arte.

Sin embargo, la anterioridad relaciona un aparato para llevar a cabo su proceso, con dos reactores tubulares instalados en serie, cada uno cargado con un catalizador, donde existe una entrada entre los reactores para un gas. Es el mismo principio del aparato de la solicitud colombiana de la reivindicación 15. Se debe tener en cuenta en la anterioridad no se mencionan mezcladores o la configuración para que fluya radialmente el gas. No obstante, estos elementos son del conocimiento de un técnico medio y teniendo el principio básico del reactor, el uso de mezcladores y de disposición de flujos resultan evidentes. Por tanto estas reivindicaciones carecerían de altura inventiva.

## 12. Conclusión

En consecuencia y por todo lo expuesto anteriormente, se recomienda **Conceder** las reivindicaciones: 1 a 14 (folios: 152 a 153) y **Negar** las reivindicaciones 15 a 21 (folios 154 a 155).

Bogotá, D.C., 23 de abril de 2008

|                      |                    |
|----------------------|--------------------|
| CONCEPTO TECNICO No. | EXAMINADOR TECNICO |
| 1083                 | Código No. 202003  |

202 KU06

(12) NACH DEM VERT... ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMEN... IT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
19. Juli 2001 (19.07.2001)

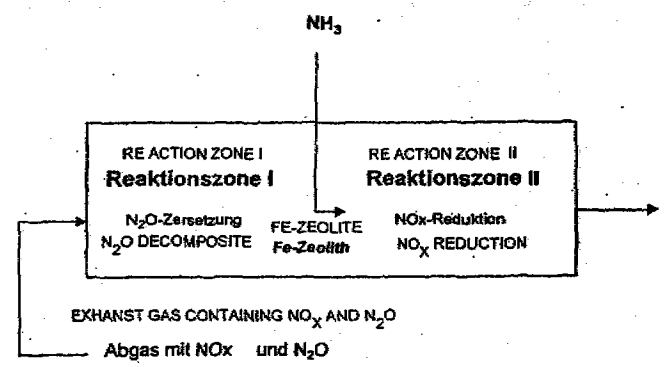
PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 01/51181 A1

- |                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (51) Internationale Patentklassifikation:<br>B01D 53/86,<br>B01D 29/06                                                                           | (72) Erfinder: und<br>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHWEFER, Mein-<br>hard (DE/DE); Frensdorffstrasse 8, 44141 Dortmund<br>(DE); SZONN, Erich (DE/DE); Fuchsweg 5, 58454<br>Witten (DE); TUREK, Thomas (DE/DE); Mathystrasse<br>35, 76133 Karlsruhe (DE).                                                                                                                                 |
| (21) Internationales Akteszeichen:<br>PCT/EP01/00156                                                                                             | (74) Anwalt: ACKERMANN, Joachim; Postfach 11 13 26,<br>60048 Frankfurt am Main (DE).                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| (22) Internationales Anmeldedatum:<br>9. Januar 2001 (09.01.2001)                                                                                | (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,<br>AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,<br>CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,<br>HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,<br>LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,<br>MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,<br>TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW. |
| (25) Einreichungssprache:<br>Deutsch                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| (26) Veröffentlichungssprache:<br>Deutsch                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| (30) Angaben zur Priorität:<br>100 01 539 5 14. Januar 2000 (14.01.2000) DE                                                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von<br>US): KRUPP UHDE GMBH (DE/DE); Friedrich-Uhde-<br>Strasse 15, 44141 Dortmund (DE). |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

- (54) Title: METHOD FOR REMOVAL OF NOX AND N2O
- (56) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR BESEITIGUNG VON NOX UND N2O



- (57) Abstract: A device and method for the reduction of NO<sub>x</sub> and N<sub>2</sub>O content in process gases and exhaust gases are disclosed. The device comprises at least one catalyst bed, containing a catalyst, with essentially one, or several, iron-loaded zeolites and two reaction zones, whereby the first zone (Reaction zone I) serves for the decomposition of N<sub>2</sub>O and in the second zone (Reaction zone II) NO<sub>x</sub> is reduced. A device for the introduction of NH<sub>3</sub> gas is situated between the first and second zones.
- (57) Zusammenfassung: Beschrieben werden eine Vorrichtung und ein Verfahren zur Minderung des Gehalts von NO<sub>x</sub> und N<sub>2</sub>O in Prozessgasen und Abgasen. Die Vorrichtung umfasst mindestens ein Katalysatorbett enthaltend einen Katalysator, welcher im wesentlichen einen oder mehrere mit Eisen beladene Zeolithe enthält, und zwei Reaktionszonen, wobei die erste Zone (Reaktionszone I) zum Abbau von N<sub>2</sub>O dient und in der zweiten Zone (Reaktionszone II) NO<sub>x</sub> reduziert wird und sich zwischen der ersten und zweiten Zone eine Vorrichtung zur Einbringung von NH<sub>3</sub>-Gas befindet.

WO 01/51181 A1

- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:  
— mit Internationalem Recherchebericht
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen, wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 01/51181 A1

## Beschreibung

Verfahren zur Beseitigung von NOx und N<sub>2</sub>O

Bei vielen Prozessen, wie z.B. Verbrennungsprozessen oder bei der industriellen Herstellung von Salpetersäure resultiert ein mit Stickstoffmonoxid NO, Stickstoffdioxid NO<sub>2</sub> (zusammen bezeichnet als NO<sub>x</sub>) sowie Lachgas N<sub>2</sub>O beladenes Abgas. Während NO und NO<sub>2</sub> seit langem als Verbindungen mit ökotoxischer Relevanz bekannt sind (Saurer Regen, Smog-Bildung) und weltweit Grenzwerte für deren maximal zulässige Emissionen festgelegt sind, rückt in den letzten Jahren in zunehmenden Maße auch Lachgas in den Fokus des Umweltschutzes, da dieses in nicht unerheblichem Maße zum Abbau von stratosphärischem Ozon und zum Treibhauseffekt beiträgt. Es besteht daher aus Gründen des Umweltschutzes ein dringender Bedarf an technischen Lösungen, die Lachgasemissionen zusammen mit den NO<sub>x</sub>-Emissionen zu beseitigen.

Zur separaten Beseitigung von N<sub>2</sub>O einerseits und andererseits sind bereits zahlreiche Möglichkeiten bekannt.

Bei der NO<sub>x</sub>-Reduktion ist die selektive katalytische Reduktion (SCR) von NO<sub>x</sub> mittels Ammoniak in Gegenwart vanadiumhaltiger TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren hervorzuheben (vgl. etwa G. Ertl, H. Knözinger J. Weitkamp: Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol. 4, Seiten 1633-1668, VCH Weinheim (1997)). Diese kann je nach Katalysator bei Temperaturen von ca. 150°C bis ca. 450°C ablaufen und ermöglicht einen NO<sub>x</sub>-Abbau von mehr als 90%. Sie ist die meist genutzte Variante der NO<sub>x</sub>-Minderung aus Abgasen industrieller Prozesse.

Auch auf Basis von Zeolith-Katalysatoren finden sich Verfahren zur Reduktion von NO<sub>x</sub>, die unter Verwendung verschiedenster Reduktionsmittel ablaufen. Neben Cu-ausgetauschten Zeolithen (vergl. z.B. EP-A-0914866) scheinen vor allem eisenhaltige Zeolithe für praktische Anwendung von Interesse.

So beansprucht US-A- 4,571,329 ein Verfahren zur Reduktion von NO<sub>x</sub> in einem Gas, welches zu mindestens 50% aus NO<sub>2</sub> besteht, mittels Ammoniak in Gegenwart eines Fe-Zeolithen. Das Verhältnis von NH<sub>3</sub> zu NO<sub>2</sub> beträgt mindestens 1.3. Gemäß des hier beschriebenen Verfahrens sollen NO<sub>x</sub>-enthaltende Gase mit Ammoniak reduziert werden, ohne daß es zur Bildung von N<sub>2</sub>O als Nebenprodukt kommt.

US 5,451,387 beschreibt ein Verfahren zur selektiven katalytischen Reduktion von NO<sub>x</sub> mit NH<sub>3</sub> über eisenausgetauschten Zeolithen, welches bei Temperaturen um 400°C arbeitet.

Im Unterschied zur NO<sub>x</sub>-Minderung in Abgasen, die seit vielen Jahren in der Technik etabliert ist, existieren zur N<sub>2</sub>O-Beseitigung nur wenige technische Prozesse, die zumeist auf einen thermischen oder katalytischen Abbau des N<sub>2</sub>O abzielen. Eine Übersicht über die Katalysatoren, deren prinzipielle Eignung zum Abbau und zur Reduktion von Lachgas nachgewiesen wurde, gibt Kapteijn et al. (Kapteijn F. et al., Appl. Cat. B: Environmental 9 (1996) 25-64).

Als besonders geeignet erscheinen wiederum Fe- und Cu-Zeolith-Katalysatoren, die entweder eine reine Zersetzung des N<sub>2</sub>O in N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> bewirken (US-A-5,171,553), oder auch zur katalytischen Reduktion des N<sub>2</sub>O mit Hilfe von NH<sub>3</sub> oder Kohlenwasserstoffen zu N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O bzw. CO<sub>2</sub> dienen.

So wird in JP-A-07 060 126 ein Verfahren zur Reduktion von N<sub>2</sub>O mit NH<sub>3</sub> in Gegenwart von eisenhaltigen Zeolithen vom Pentasil-Typ bei Temperaturen von 450°C beschrieben. Der mit diesem Verfahren erreichbare N<sub>2</sub>O-Abbau liegt bei 71%.

Mauvezin et al. geben in Catal. Lett. 62 (1999) 41-44 eine diesbezügliche Übersicht über die Eignung verschiedener, eisenausgetauschter Zeolithe vom Typ MOR, MFI, BEA, FER, FAU, MAZ und OFF. Danach kann eine mehr als 90%ige N<sub>2</sub>O-Reduktion durch NH<sub>3</sub>-Zugabe unterhalb von 500°C nur im Falle von Fe-BEA erreicht werden.

Aus Gründen der Einfachheit und Wirtschaftlichkeit ist ein einstufiges Verfahren, d.h. die Verwendung eines einzigen Katalysators zur Reduktion sowohl von NO<sub>x</sub> als auch von N<sub>2</sub>O, besonders erstrebenswert.

Die Reduktion von  $\text{NO}_x$  mit Ammoniak kann in Gegenwart von Fe-Zeolithen zwar bei Temperaturen unter  $400^\circ\text{C}$  ablaufen, für die  $\text{N}_2\text{O}$ -Reduktion sind jedoch, wie erwähnt, im allgemeinen Temperaturen  $>500^\circ\text{C}$  erforderlich.

5 Dies ist nicht nur deshalb nachteilig, weil die Aufheizung der Abgase auf diese Temperaturen einen Mehrverbrauch an Energie bedeutet, sondern vor allem deshalb, da die eingesetzten Zeolith-Katalysatoren unter diesen Bedingungen in Gegenwart von Wasserdampf nicht alterungsstabil sind.

10 In neueren Veröffentlichungen wird deshalb die Reduktion von  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{NO}_x$  in Gegenwart von Kohlenwasserstoffen unter Verwendung von eisenhaltigen Zeolithen als Katalysator beschrieben, wobei zwar die Reduktionstemperatur für  $\text{N}_2\text{O}$  auf Temperaturen  $<450^\circ\text{C}$  abgesenkt werden kann, für die  $\text{NO}_x$ -Reduktion aber nur mäßige Umsätze (maximal  $<50\%$ ) erreicht werden (Kögel et al., J. Catal. 182 (1999)).

15 In einer jüngsten Patentanmeldung (JP-A- 09 000 884) wird die gleichzeitige Verwendung von Ammoniak und Kohlenwasserstoffen beansprucht. Die Kohlenwasserstoffe reduzieren hier selektiv das im Abgas enthaltene  $\text{N}_2\text{O}$ , während die  $\text{NO}_x$ -Reduktion durch den zugesetzten Ammoniak bewirkt wird. Der gesamte Prozeß kann bei Temperaturen  $<450^\circ\text{C}$  betrieben werden. Allerdings entsteht durch Reaktion des  $\text{N}_2\text{O}$  mit dem Kohlenwasserstoff in nicht unerheblichen Mengen giftiges Kohlenmonoxid, welches eine Nachreinigung des Abgases erforderlich macht. Um die Bildung von CO weitestgehend zu vermeiden, wird vorgeschlagen, einen nachgeschalteten PVPd-Katalysator zu verwenden.

Eine zusätzlich Dotierung des eisenhaltigen Zeolith-Katalysators mit Pt ist aus Kögel et al., Chemie Ingenieur Technik 70 (1998) 1164 bekannt.

20 Die ältere, nicht vorveröffentlichte WO-A-00/48715 beschreibt ein Verfahren, bei dem ein Abgas, welches  $\text{NO}_x$  und  $\text{N}_2\text{O}$  enthält, bei Temperaturen zwischen  $200$  und  $600^\circ\text{C}$  über einen Eisen-Zeolith-Katalysator vom Typ Beta geleitet wird, wobei das Abgas außerdem  $\text{NH}_3$  in einem Mengenverhältnis zwischen  $0,7$  und  $1,4$  bezogen auf die Gesamtmenge an  $\text{NO}_x$  und  $\text{N}_2\text{O}$  enthält.  $\text{NH}_3$  dient hier als Reduktionsmittel

sowohl für  $\text{NO}_x$  als auch für  $\text{N}_2\text{O}$ . Das Verfahren arbeitet zwar als einstufiges Verfahren bei Temperaturen von kleiner als  $500^\circ\text{C}$ , besitzt aber wie die vorgenannten Verfahren den prinzipiellen Nachteil, dass zur Beseitigung des  $\text{N}_2\text{O}$  Gehaltes eine in etwa äquimolare Menge an Reduktionsmittel (hier  $\text{NH}_3$ ) benötigt wird.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein einfaches, aber wirtschaftliches Verfahren, bei dem nach Möglichkeit nur ein Katalysator verwendet wird, zur Verfügung zu stellen, das gute Umsätze sowohl für den  $\text{NO}_x$ - als auch für den  $\text{N}_2\text{O}$ -Abbau liefert, sich durch einen minimalen Verbrauch an Reduktionsmittel auszeichnet und bei dem keine weiteren ökologisch bedenklichen Nebenprodukte generiert werden.

15 Die Aufgabe wird durch die vorliegende Erfindung gelöst. Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Minderung des Gehalts von  $\text{NO}_x$  und  $\text{N}_2\text{O}$  in Prozeßgasen und Abgasen, wobei das Verfahren in Gegenwart eines Katalysators, vorzugsweise eines einzigen Katalysators, welcher im wesentlichen einen oder mehrere mit Eisen beladene Zeolithe enthält, durchgeführt wird, und das  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{NO}_x$  enthaltende Gas zur Entfernung von  $\text{N}_2\text{O}$  in einem ersten Schritt in einer Reaktionszone I bei einer Temperatur  $<500^\circ\text{C}$  über den Katalysator geleitet wird und der resultierende Gasstrom in einem zweiten Schritt in einer Reaktionszone II weiter über den Eisen-Zeolith-Katalysator geführt wird, wobei dem Gasstrom ein Anteil  $\text{NH}_3$  zugesetzt wird, ausreichend zur Reduktion des  $\text{NO}_x$  (vgl. Abbildung 1).

25 Das Erreichen einer soich niedrigen Zersetzungstemperatur für  $\text{N}_2\text{O}$  ist durch die Gegenwart von  $\text{NO}_x$  bedingt. Es wurde gefunden, daß  $\text{NO}_x$  als aktivierendes Agens den  $\text{N}_2\text{O}$ -Abbau in Gegenwart von eisenhaltigen Zeolithen beschleunigt.

30 Für stöchiometrische Mengen an  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{NO}$  ist dieser Effekt von Kapteijn F.; Mul, G.; Marban, G.; Rodriguez-Mirasol, J.; Moulijn, J.A., Studies in Surface Science and Catalysis 101 (1996) 641-650, beschrieben und wird auf die Umsetzung von  $\text{N}_2\text{O}$  mit  $\text{NO}$  gemäß



163

Da aber jetzt gefunden wurde, dass eisenhaltige Zeolithe auch den Zerfall des gebildeten  $\text{NO}_2$  gemäß



katalysieren, sind auch unterstöchiometrische Mengen an  $\text{NO}_x$  ausreichend zur Beschleunigung des  $\text{N}_2\text{O}$ -Abbaus. Ein Effekt, der sich mit zunehmender Temperatur deutlich verstärkt.

Bei Verwendung von anderen Katalysatoren erfolgt keine kokatalytische Wirkungsweise von  $\text{NO}$  auf den  $\text{N}_2\text{O}$ -Abbau.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es, sowohl die Zersetzung von  $\text{N}_2\text{O}$ , als auch die Reduktion von  $\text{NO}_x$  bei einer einheitlich niedrigen Betriebstemperatur durchzuführen, was mit den im Stand der Technik beschriebenen Verfahren bis dahin nicht möglich war.

Durch Verwendung von eisenhaltigen Zeolithen, vorzugsweise solchen vom MFI-Typ, insbesondere Fe-ZSM-5, erfolgt der Abbau von  $\text{N}_2\text{O}$  gemäß obigen Reaktionsgleichungen in Gegenwart von  $\text{NO}_x$  bereits bei solchen Temperaturen bei denen eine Zersetzung von  $\text{N}_2\text{O}$  ohne  $\text{NO}_x$  überhaupt nicht stattfinden würde.

Nach Verlassen der ersten Reaktionszone liegt der Gehalt an  $\text{N}_2\text{O}$  nach dem erfindungsgemäßen Verfahren im Bereich von 0 bis 200 ppm, vorzugsweise im Bereich von 0 bis 100 ppm, insbesondere im Bereich von 0 bis 50 ppm.

In einer weiteren Ausgestaltung betrifft die Erfindung eine Vorrichtung zur Minderung des Gehalts von  $\text{NO}_x$  und  $\text{N}_2\text{O}$  in Prozeßgasen und Abgasen, umfassend mindestens ein Katalysatorbett enthaltend einen Katalysator, welcher im wesentlichen einen oder mehrere mit Eisen beladene Zeolithe enthält und zwei Reaktionszonen, wobei die erste Zone (Reaktionszone I) zum Abbau von  $\text{N}_2\text{O}$  dient und in der zweiten Zone (Reaktionszone II)  $\text{NO}_x$  reduziert wird und sich zwischen der ersten und zweiten Zone eine Vorrichtung zur Einbringung von  $\text{NH}_3$ -Gas befindet (vgl. Abbildungen 1 und 2).

Die Ausführung des Katalysatorbettes ist im Sinne der Erfindung frei gestaltbar. Sie kann beispielsweise in Form eines Röhrenreaktors oder Radialkorreaktors erfolgen. Auch eine räumliche Trennung der Reaktionszonen, wie in Abb. 2 wiedergegeben entspricht dem Sinne der Erfindung.

Erfindungsgemäß verwendete Katalysatoren enthalten im wesentlichen, vorzugsweise > 50 Gew%, insbesondere > 70 Gew.% eines oder mehrerer mit Eisen beladener Zeolithe. So kann beispielsweise neben einem Fe-ZSM-5 Zeolith ein weiterer Eisen enthaltender Zeolith, wie z.B. ein eisenhaltiger Zeolith des MFI-, oder MOR-Typs, in dem erfindungsgemäß verwendeten Katalysator enthalten sein. Darüberhinaus kann der erfindungsgemäß verwendete Katalysator weitere dem Fachmann bekannte Zusatzstoffe, wie z.B. Bindemittel enthalten. Erfindungsgemäß verwendete Katalysatoren basieren vorzugsweise auf Zeolithen, in die durch einen Festkörper-Ionenaustausch Eisen eingebracht wurde. Üblicherweise geht man hierfür von den kommerziell erhältlichen Ammonium-Zeolithen (z.B.  $\text{NH}_4$ -ZSM-5) und den entsprechenden Eisensalzen (z.B.  $\text{FeSO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ) aus und mischt diese auf mechanischem Wege intensiv miteinander in einer Kugelmühle bei Raumtemperatur. (Turek et al.; Appl. Catal. 184, (1999) 249-256; EP-A-0 955 080). Auf diese Literaturstellen wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen. Die erhaltenen Katalysatorpulver werden anschließend in einem Kammerofen an der Luft bei Temperaturen im Bereich von 400 bis 600 °C kalzinieren. Nach dem Kalzinieren werden die eisenhaltigen Zeolithe in destilliertem Wasser intensiv gewaschen und nach Abfiltrieren des Zeolithen getrocknet. Abschließend werden die so erhaltenen eisenhaltigen Zeolithe mit den geeigneten Bindemitteln versetzt und gemischt und beispielsweise zu zylindrischen Katalysatorkörpern extrudiert. Als Bindemittel eignen sich alle üblicherweise verwendeten Binder, die gebräuchlichsten sind hierbei Aluminiumsilikate wie z.B. Kaolin.

Gemäß der vorliegenden Erfindung sind die verwendbaren Zeolithe mit Eisen beladen. Der Eisengehalt kann dabei bezogen auf die Masse an Zeolith bis zu 25% betragen, vorzugsweise jedoch 0,1 bis 10%. Vorzugsweise sind der oder die im Katalysator enthaltenen mit Eisen beladenen Zeolithe vom Typ MFI, BEA, FER, MOR und/oder MEL.

Genaue Angaben zum Aufbau oder Struktur dieser Zeolithe werden im Atlas of Zeolithe Structure Types. Elsevier. 4<sup>th</sup> revised Edition 1996, gegeben, auf den hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird. Erfindungsgemäß bevorzugte Zeolithe sind vom MFI (Pentasil)- oder MOR (Mordenit)-Typ. Insbesondere bevorzugt sind Zeolithe vom Fe-ZSM-5 Typ.

Die Reaktionszone I und Reaktionszone II können sowohl räumlich miteinander verbunden sein, wie dies in Abbildung 1 dargestellt ist, so daß das mit Stickoxiden beladene Gas kontinuierlich über den Katalysator geleitet wird, als auch räumlich voneinander getrennt sein, wie dies aus Abbildung 2 hervorgeht.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kommen in den Reaktionszonen I und II eisenhaltige Zeolithe zum Einsatz. Dabei kann es sich um unterschiedliche Katalysatoren in den jeweiligen Zonen oder bevorzugt um den gleichen Katalysator handeln.

Bei einer räumlichen Trennung bei der Reaktionszonen ist es möglich, die Temperatur der zweiten Zone bzw. des hierin eintretenden Gastromes durch Wärmeabfuhr oder -zufuhr so einzustellen, daß sie niedriger oder höher als die der ersten Zone ist.

Die Temperatur der Reaktionszone I, in der das Lachgas abgebaut wird, liegt erfindungsgemäß < 500 °C, vorzugsweise im Bereich von 350 bis 500°C. Die Temperatur der Reaktionszone II entspricht bevorzugt der der Reaktionszone I.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen bei einem Druck im Bereich von 1 bis 50 bar, vorzugsweise 1 bis 25 bar durchgeführt. Die Einspeisung des NH<sub>3</sub>-Gases zwischen der Reaktionszone I und II, d.h. hinter der Reaktionszone I und vor der Reaktionszone II, erfolgt durch eine geeignete Vorrichtung, wie z.B. einem entsprechenden Druckventil oder entsprechend ausgestalteten Düsen.

Das mit Stickstoffoxiden beladene Gas wird üblicherweise mit einer Raumgeschwindigkeit von 2 bis 200.000 h<sup>-1</sup>, vorzugsweise 5.000 bis 100.000 h<sup>-1</sup>

bezogen auf das addierte Katalysatorvolumen beider Reaktionszonen über den Katalysator geleitet.

Der Wassergehalt des Reaktionsgases liegt vorzugsweise im Bereich von <25 Vol.%, insbesondere im Bereich <15 Vol.%. Ein niedriger Wassergehalt ist im allgemeinen zu bevorzugen.

Für die NO<sub>x</sub>-Reduktion in der Reaktionszone II spielt ein hoher Wassergehalt eine untergeordnete Rolle, da hier bereits bei relativ niedrigen Temperaturen hohe NO<sub>x</sub>-Abbauraten erzielt werden.

In der Reaktionszone I wird im allgemeinen eine relativ niedrige Wasserkonzentration bevorzugt, da ein sehr hoher Wassergehalt hohe Betriebstemperaturen (z.B. >500°C) erforderlich machen würde. Diese könnte je nach eingesetztem Zeolithtyp und Betriebsdauer die hydrothermalen Stabilitätsgrenzen des Katalysators überschreiten. Allerdings spielt hier der NO<sub>x</sub>-Gehalt eine entscheidende Rolle, da dieser wie in der prioritäts gleichen, nicht veröffentlichten Deutschen Anmeldung 100 01 540.9 beschrieben ist, die Desaktivierung durch Wasser aufheben kann.

Auch die Anwesenheit von CO<sub>2</sub> sowie von anderen desaktivierenden Bestandteilen des Reaktionsgases, die dem Fachmann bekannt sind, sollten nach Möglichkeit minimiert werden, da sich diese negativ auf den N<sub>2</sub>O-Abbau auswirken würden.

All diese Einflußfaktoren, sowie die gewählte Katalysatorbelastung d.h. Raumgeschwindigkeit sind bei der Wahl der geeigneten Betriebstemperatur der Reaktionszonen zu berücksichtigen. Dem Fachmann ist der Einfluß dieser Faktoren auf die N<sub>2</sub>O-Abbaugeschwindigkeit bekannt und er wird sie gemäß seines Fachwissens berücksichtigen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es N<sub>2</sub>O und NO<sub>x</sub> bei Temperaturen <500°C, vorzugsweise <450°C zu N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O abzubauen, ohne Bildung von ökologisch bedenklichen Nebenprodukten, wie z.B. giftigen Kohlenmonoxid, das wiederum entfernt werden müßte. Das Reduktionsmittel NH<sub>3</sub> wird dabei für die

Reduktion von  $\text{NO}_x$  verbraucht, nicht aber oder nur unwesentlich für den Abbau von  $\text{N}_2\text{O}$ .

Die mit dem vorliegenden Verfahren erzielbaren Umsätze für  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{NO}_x$  sind > 80%, vorzugsweise > 90%. Das Verfahren ist damit hinsichtlich seiner Leistungsfähigkeit, d.h. der erzielbaren Umsatzgrade des  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{NO}_x$  Abbaus, sowie hinsichtlich der Betriebs- und Investitionskosten dem Stand der Technik deutlich überlegen.

Die Erfindung wird durch das nachfolgende Beispiel erläutert:

Als Katalysator wurde ein mit Eisen beladener Zeolith vom Typ ZSM-5 eingesetzt. Die Herstellung des Fe-ZSM-5-Katalysators erfolgte durch Festkörper-Ionenaustausch ausgehend von einem kommerziell verfügbaren Zeolith in Ammonium-Form (ALSI-PENTA, SM27). Detaillierte Angaben zur Präparation können entnommen werden aus: M. Rauscher, K. Kesore, R. Mönig, W. Schwieger, A. Tißler, T. Turek: Preparation of highly active Fe-ZSM-5 catalyst through solid state ion exchange for the catalytic decomposition of  $\text{N}_2\text{O}$ . In Appl. Catal. 184 (1999) 249-256.

Die Katalysatorpulver wurden an der Luft für 6h bei 823K kalzinert, gewaschen und über Nacht bei 383K getrocknet. Nach Zusatz entsprechender Binder folgte die Extrusion zu zylindrischen Katalysatorkörpern, welche zu einem Granulat mit einer Korngröße von 1-2 mm gebrochen wurden.

Als Vorrichtung zur Minderung des  $\text{NO}_x$ - und  $\text{N}_2\text{O}$ -Gehaltes kamen zwei hintereinander geschaltete Rohrreaktoren zum Einsatz, welche jeweils mit einer solchen Menge an obigem Katalysator befüllt waren, daß bezogen auf den eintretenden Gasstrom jeweils eine Raumgeschwindigkeit von  $10.000 \text{ h}^{-1}$  resultierte. Zwischen den beiden Reaktionszonen erfolgt die Zugabe von  $\text{NH}_3$ -Gas. Die Betriebstemperatur der Reaktionszonen wurde durch Beheizung eingestellt. Die Analyse des in die Vorrichtung ein- und austretenden Gasstroms erfolgte mit Hilfe eines FTIR-Gasanalysators.

166

Bei Eingangskonzentrationen von 1.000 ppm  $\text{N}_2\text{O}$ , 1.000 ppm  $\text{NO}_x$ , 2.500 ppm  $\text{H}_2\text{O}$  und 2,5 %vol  $\text{O}_2$  in  $\text{N}_2$  und einer intermediären Zugabe von  $\text{NH}_3$  resultierten bei einer einheitlichen Betriebstemperatur von  $400^\circ\text{C}$  die in der folgenden Tabelle aufgelisteten Umsatzergebnisse für  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_x$  und  $\text{NH}_3$ .

Tabelle

|                           | Eingangskonzentration | Austrittskonzentration | Umsatz |
|---------------------------|-----------------------|------------------------|--------|
| $\text{N}_2\text{O}$      | 1.000 ppm             | 39 ppm                 | 96,1 % |
| $\text{NO}_x$ ( $x=1-2$ ) | 1.000 ppm             | 78 ppm                 | 92,2 % |
| $\text{NH}_3$             | 1.200 ppm             | 0 ppm                  | 100 %  |

<sup>\*)</sup> zugegeben zwischen erster und zweiter Reaktionszone

166

## Patentansprüche:

1. Vorrichtung zur Minderung des Gehalts von  $\text{NO}_x$  und  $\text{N}_2\text{O}$  in Prozeßgasen und Abgasen, umfassend mindestens ein Katalysatorbett enthaltend einen Katalysator, welcher im wesentlichen einen oder mehrere mit Eisen beladene Zeolithe enthält, und zwei Reaktionszonen, wobei die erste Zone (Reaktionszone I) zum Abbau von  $\text{N}_2\text{O}$  dient und in der zweiten Zone (Reaktionszone II)  $\text{NO}_x$  reduziert wird und sich zwischen der ersten und zweiten Zone eine Vorrichtung zur Einbringung von  $\text{NH}_3$ -Gas befindet.
2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Reaktionszone I und Reaktionszone II gleiche Katalysatoren verwendet werden.
3. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionszone I und Reaktionszone II räumlich getrennt sind.
4. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionszone I und Reaktionszone II räumlich miteinander verbunden sind.
5. Vorrichtung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der oder die im Katalysator enthaltenen mit Eisen beladenen Zeolithe vom Typ MFI, BEA, FER, MOR und/oder MEL sind.
6. Vorrichtung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der oder die mit Eisen beladenen Zeolithe vom Typ MFI sind.
7. Vorrichtung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Zeolith ein Fe-ZSM-5 ist.
8. Verfahren zur Minderung des Gehalts von  $\text{NO}_x$  und  $\text{N}_2\text{O}$  in Prozeßgasen und Abgasen wobei das Verfahren in Gegenwart eines Katalysators, welcher im wesentlichen einen oder mehrere mit Eisen beladene Zeolithe enthält, durchgeführt wird, und das  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{NO}_x$  enthaltende Gas zur Entfernung von

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß in Reaktionszone I und II der gleiche Katalysator verwendet wird.
10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der oder die im Katalysator enthaltenen mit Eisen beladenen Zeolithe vom Typ MFI, BEA, FER, MOR und/oder MEL sind.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der mit Eisen beladene Zeolith vom Typ MFI ist.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Zeolith ein Fe-ZSM-5 ist.
13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionszonen I und II räumlich voneinander getrennt sind.
14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionszonen I und II räumlich miteinander verbunden sind.
15. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren bei einem Druck im Bereich von 1 bis 50 bar durchgeführt wird.
16. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß  $\text{N}_2\text{O}$ - und  $\text{NO}_x$ -Umsätze > 80 % erreicht werden.

167

167



(19) **United States**  
 (12) **Patent Application Publication** (10) Pub. No.: **US 2003/0143141 A1**  
 Schwefer et al. (43) Pub. Date: **Jul. 31, 2003**

(54) **METHOD FOR REMOVAL OF NOX AND N<sub>2</sub>O**

(30) Foreign Application Priority Data  
 Jan. 14, 2000 (DE)..... 100 01 539.5

(76) Inventors: Meinhard Schwefer, Meschede (DE);  
 Erich Szonn, Witten (DE)

**Publication Classification**

(51) Int. Cl.<sup>7</sup> ..... B01D 53/56  
 (52) U.S. Cl. .... 423/235; 422/172; 422/177;  
 423/237

Correspondence Address:  
 CONNOLLY BOVE LODGE & HUTZ, LLP  
 1220 N MARKET STREET  
 P O BOX 2207  
 WILMINGTON, DE 19899

(57) **ABSTRACT**

An apparatus and a process are described for reducing the content of NO<sub>x</sub> and N<sub>2</sub>O in process gases and waste gases. The apparatus encompasses at least one catalyst bed comprising a catalyst which is substantially composed of one or more iron-loaded zeolites, and two reaction zones, where the first zone (reaction zone I) serves for decomposing N<sub>2</sub>O and in the second zone (reaction zone II) NO<sub>x</sub> is reduced, and, located between the first and second zone, there is an apparatus for the introduction of NH<sub>3</sub> gas.

(21) Appl. No.: 10/181,086

(22) PCT Filed: Jan. 9, 2001

(86) PCT No.: PCT/EP01/00156

Patent Application Publication Jul. 31, 2003

US 2003/0143141 A1

**Figure 1**

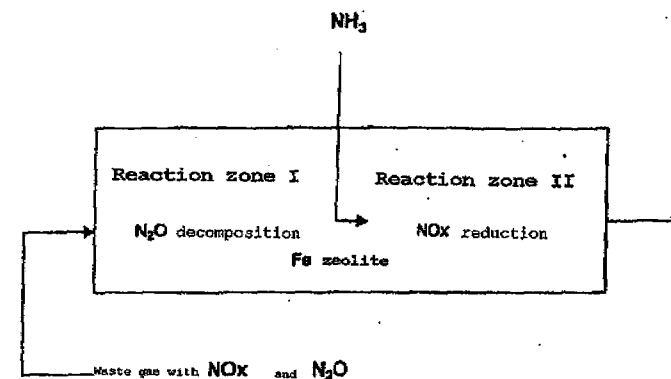
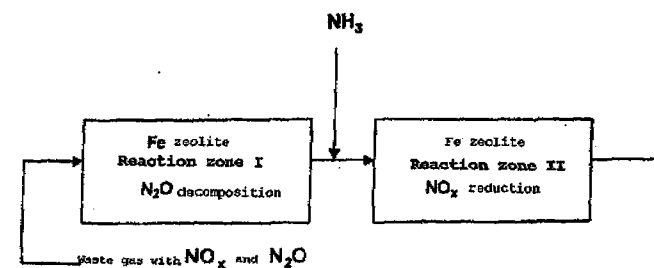


**Figure 2**



## METHOD FOR REMOVAL OF NOX AND N2O

[0001] Many processes, e.g., combustion processes, and the industrial production of nitric acid produce waste gas loaded with nitrogen monoxide NO, nitrogen dioxide NO<sub>2</sub> (together termed NO<sub>x</sub>), and also nitrous oxide N<sub>2</sub>O. While NO and N<sub>2</sub>O have long been recognized as compounds with ecotoxic relevance (acid rain, smog formation) and limits have been set worldwide for the maximum permissible emissions of these materials, the focus of environmental protection has in recent years increasingly also been directed toward nitrous oxide, since it makes a not inconsiderable contribution to the decomposition of stratospheric ozone and to the greenhouse effect. For environmental protection reasons there is therefore an urgent requirement for technical solutions which eliminate nitrous oxide emissions together with NO<sub>x</sub> emissions.

[0002] There are numerous known methods for the separate elimination of N<sub>2</sub>O on the one hand and on the other hand.

[0003] An NO<sub>x</sub> reduction method which should be highlighted is selective catalytic reduction (SCR) of NO<sub>x</sub> by means of ammonia in the presence of vanadium-containing TiO<sub>2</sub> catalysts (cf., for example, G. Ertl, B. Koller, and J. Weitkamp: *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol. 4, pages 1035-1068, VCH Weinheim (1997)). Depending on the catalyst, this reduction can proceed at temperatures of from about 150 to about 450° C., and permits more than 90% NO<sub>x</sub> decomposition. It is the most-used technique for reducing the amount of NO<sub>x</sub> in waste gases from industrial processes.

[0004] There are also processes based on zeolite catalysts for the reduction of NO<sub>x</sub> using a very wide variety of reducing agents. Alongside Cu-exchanged zeolites (cf., for example, EP-A-891486), iron-containing zeolites appear to be of special interest for practical applications.

[0005] For example, U.S. Pat. No. 4,571,329 claims a process for the reduction of NO<sub>x</sub> in a gas which is composed of at least 50% of NO<sub>x</sub> by means of ammonia in the presence of an Fe zeolite. The ratio of NH<sub>3</sub> to N<sub>2</sub>O is at least 1:3. In the process described in that specification, NO<sub>x</sub>-containing gases are to be reduced by ammonia, without formation of N<sub>2</sub>O as by-product.

[0006] U.S. Pat. No. 5,451,367 describes a process for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by NH<sub>3</sub> over iron-exchanged zeolites at temperatures around 400° C.

[0007] Whereas industry has many years of experience with the reduction of NO<sub>x</sub> content in waste gases, for N<sub>2</sub>O elimination there are only a few technical processes which are mainly directed toward thermal or catalytic decomposition of N<sub>2</sub>O. Kaptoljin et al. (Kaptoljin E. et al., *Appl. Cat. B: Environmental* 9 (1996) 25-46) gives an overview of the catalysts which have been demonstrated to be suitable in principle for the decomposition and reduction of nitrous oxide.

[0008] Among these, Fe and Cu zeolite catalysts appear to be particularly suitable, and either bring about simple decomposition of the N<sub>2</sub>O into N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> (U.S. Pat. No. 5,171,553) or also serve for catalytic reduction of N<sub>2</sub>O with the aid of NH<sub>3</sub> or of hydrocarbons to give N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O or CO<sub>2</sub>.

[0009] For example, JP-A-67 660 126 describes a process for the reduction of N<sub>2</sub>O by NH<sub>3</sub> in the presence of iron-containing zeolites of pentasil type at temperatures of 450° C. The N<sub>2</sub>O decomposition achievable by this process is 71%.

[0010] Murawski et al. in *Chem. Lett.* 23 (1993) 41-44, give an overview relevant to this topic and concerning the suitability of various iron-exchanged zeolites of type MOR, MFI, BEA, FER, FAU, MAZ, and OVE. According to this, only in the case of Fe-BEA can more than 90% N<sub>2</sub>O reduction be achieved through N<sub>2</sub> addition below 500° C.

[0011] For reasons of simplicity and cost-effectiveness, a single-stage process is particularly desirable, i.e., the use of a single catalyst for the reduction of both NO<sub>x</sub> and N<sub>2</sub>O.

[0012] Although the reduction of NO<sub>x</sub> by ammonia can proceed in the presence of Fe zeolites at temperatures below 400° C., temperatures >500° C. are generally required, as mentioned, for N<sub>2</sub>O reduction.

[0013] This is a disadvantage not only because the heating of the waste gases to these temperatures implies additional energy consumption, but especially because the zeolite catalysts used are not resistant to aging under these conditions in the presence of water vapor.

[0014] Relatively recent publications therefore describe the reduction of N<sub>2</sub>O and NO<sub>x</sub> in the presence of hydrocarbons, using iron-containing zeolites as catalyst. Although the reduction temperature for N<sub>2</sub>O can be lowered here at temperatures <450° C., only moderate conversions (maximum <50%) are achieved for NO<sub>x</sub> reduction (Kogel et al., *J. Catal.* 152 (1999)).

[0015] A very recent patent application (JP-A-99 000 684) claims the simultaneous use of ammonia and hydrocarbons. Here, the hydrocarbons selectively reduce the N<sub>2</sub>O present in the waste gas, while NO<sub>x</sub> reduction is brought about by the ammonia added. The entire process can be operated at temperatures <450° C. However, reduction of the N<sub>2</sub>O with iron hydrocarbons produces a not inconsiderable amount of toxic carbon monoxide, which necessitates further purification of the waste gas in order very substantially to avoid CO formation, the use of a downstream PtPd catalyst is proposed.

[0016] Additional doping of the iron-containing zeolite catalyst with Pt is known from Kogel et al., *Chemie Ingenieur Technik* 70 (1998) 1164.

[0017] WO-A-0048715, unpublished at the priority date of the present invention, describes a process in which a waste gas which comprises N<sub>2</sub>O and N<sub>2</sub> is passed over an iron zeolite catalyst of beta type at temperatures of from 200 to 500° C., where the waste gas also comprises NH<sub>3</sub> in a quantitative proportion of from 0.7 to 1.4, based on the total amount of NO<sub>x</sub> and N<sub>2</sub>O. NH<sub>3</sub> serves here as reducing agent both for NO<sub>x</sub> and for N<sub>2</sub>O. Although the process operates as a single-stage process at temperatures below 500° C., it, like the aforementioned processes, has the fundamental disadvantage that an approximately equimolar amount of reducing agent (pure NH<sub>3</sub>) is needed to eliminate the N<sub>2</sub>O content.

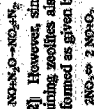
[0018] It is an object of the present invention to provide a simple but cost-effective process which as far as possible uses only one catalyst and which delivers good conversions both for NO<sub>x</sub> decomposition and for N<sub>2</sub>O decomposition.

and consumes a minimal amount of reducing agent, and generates no downstream by-products which are environmentally hazardous.

[0019] This object is achieved by means of the present invention. The present invention provides a process for reducing the content of NO<sub>x</sub> and N<sub>2</sub>O in process gases and waste gases, where the process is carried out in the presence of a catalyst, preferably a single catalyst, which is substantially composed of one or more iron-loaded zeolites, and, to remove N<sub>2</sub>O, a first step passes the gas comprising N<sub>2</sub>O and NO<sub>x</sub> over the catalyst in a reaction zone I at a temperature <500° C., and a second step conducts the resultant gas stream onward over an iron-containing zeolite catalyst in a reaction zone II, a proportion of NH<sub>3</sub> adequate for the reduction of the N<sub>2</sub>O being added to the gas stream (cf. FIG. 1).

[0020] The achievement of this low decomposition temperature for N<sub>2</sub>O is rendered possible by the presence of NO<sub>x</sub>. It has been found that NO<sub>x</sub> is an excellent accelerating agent for N<sub>2</sub>O decomposition in the presence of iron-containing zeolites.

[0021] For stoichiometric amounts of N<sub>2</sub>O and NO<sub>x</sub>, this effect has been described by Kaptoljin E., Muk. G.; Mochon, S.; Rodriguez-Morales, J.; Mendin, L. A., *Studies in Surface Science and Catalysis* 101 (1998) 641-650, and has been attributed to the reaction of N<sub>2</sub>O with NO as given by



even substoichiometric amounts of NO<sub>x</sub> are sufficient to accelerate N<sub>2</sub>O decomposition. An effect which becomes markedly more pronounced as the temperature increases. When other catalysts are used there is no catalytic action of NO on N<sub>2</sub>O decomposition.

[0022] The process of the invention permits both the decomposition of N<sub>2</sub>O and the reduction of NO<sub>x</sub> to be carried out at a uniformly low operating temperature. This was not possible hitherto using the processes described in the prior art.

[0023] The use of iron-containing zeolites, preferably those of MFI type, in particular Fe-ZSM-5, permits the decomposition of N<sub>2</sub>O even at temperatures at which decomposition of N<sub>2</sub>O would not take place at all without NO<sub>x</sub>. In the process of the invention, the content of N<sub>2</sub>O after leaving the first reaction zone is in the range from 0 to 250 ppm, preferably in the range from 0 to 100 ppm, in particular in the range from 0 to 50 ppm.

[0024] Another embodiment of the invention provides an apparatus for reducing the content of NO<sub>x</sub> and N<sub>2</sub>O in process gases and waste gases, comprising at least one catalyst bed comprising a catalyst which is substantially composed of one or more iron-loaded zeolites, and two reaction zones, where the first zone (reaction zone I) serves for decomposing N<sub>2</sub>O and in the second zone (reaction zone II) NO<sub>x</sub> is reduced, and, located between the first and second zone, there is an apparatus for the introduction of NH<sub>3</sub> gas (cf. FIGS. 1 and 2).

[0025] For the purposes of the invention, the catalyst bed may be designed as desired. In form may, for example, be that of a tubular reactor or a radially arranged basket reactor. For the purposes of the invention, there may also be spatial separation of the reaction zones, as shown in FIG. 2.

[0026] Catalysts used according to the invention are substantially composed, preferably to an extent of >50% by weight, in particular >70% by weight, of one or more iron-loaded zeolites. For example, alongside an Fe-ZSM-5 zeolite there may be another iron-containing zeolite present in the catalyst used according to the invention, e.g., an iron-containing zeolite of the MFI type of MOR type. The catalyst used according to the invention may moreover comprise other additives known to the skilled worker, e.g., binders. Catalysts used according to the invention are preferably used on zeolites into which iron has been introduced via solid-phase ion exchange. The usual starting materials here are the commercially available ammonium zeolites (e.g., NH<sub>4</sub>-ZSM-5) and the appropriate iron salts (e.g., FeSO<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>O), these being mixed intensively with one another by mechanical means in a ball mill at room temperature. (Breck et al., *Appl. Catal.* 184 (1999) 249-256; JP-A-0 955 080). These catalysts are expressly incorporated herein by way of reference. The resultant catalyst powders are then calcined in a furnace in air at temperatures in the range from 400 to 500° C. After the calcination process, the iron-containing zeolites are thoroughly washed in distilled water, and the zeolites are filtered off and dried. The resultant iron-containing zeolites are finally treated with the appropriate binders and mixed and extended to give, for example, spherical catalyst bodies. Suitable binders are any of the binders usually used, the most commonly used here being aluminum silicates, e.g., kaolin.

[0027] According to the present invention, the zeolites which may be used are iron-loaded zeolites. The iron content here, based on the weight of zeolite, may be up to 25%, but preferably from 0.1 to 10%. The iron-loaded zeolites contained in the catalyst are preferably of the types MFI, BEA, FER, MOR, and/or MEL.

[0028] Precise details concerning the build or structure of these zeolites are given in the Atlas of Zeolite Structure Types, Elsevier, 4th revised Edition 1996, which is expressly incorporated herein by way of reference. According to the invention, preferred zeolites are of MFI (zeolite) type or MOR (morandite) type. Particular preference is given to zeolites of the Fe-ZSM-5 type.

[0029] There may be a spatial connection between the reaction zone I and reaction zone II, as shown in FIG. 1, so that the gas loaded with nitrogen oxides is continuously passed over the catalyst, or also there may be spatial separation between them, as is seen in FIG. 2.

[0030] Iron-containing zeolites are used in the process of the invention in reaction zones I and II. These catalysts in the respective zones may be different, or preferably the same.

[0031] If there is spatial separation of the reaction zones it is possible for the temperature of the second zone or of the gas stream entering into that zone to be adjusted via distillation or supply of heat in such a way that it is lower or higher than that in the first zone.

[0032] According to the invention, the temperature of reaction zone I, in which nitrous oxide is decomposed, is

<500° C., preferably in the range from 350 to 500° C. The temperature of reaction zone II is preferably the same as that of reaction zone I.

[0036] The process of the invention is generally carried out at a pressure in the range from 1 to 50 bar, preferably from 1 to 25 bar. The feed of the  $\text{NH}_3$  gas between reaction zone I and II, i.e. downstream of reaction zone I and upstream of reaction zone II, takes place via a suitable apparatus, e.g. an appropriate pressure valve or appropriately designed nozzles.

[0037] The space velocity with which the gas loaded with nitrogen oxides is usually passed over the catalyst is, based on the total catalyst volume in both reaction zones, from 2 to 200,000  $\text{h}^{-1}$ , preferably from 5000 to 100,000  $\text{h}^{-1}$ .

[0038] The water content of the reaction gas is preferably in the region of <25% by volume, in particular in the region <15% by volume. A low water content is generally preferable.

[0039] A high water content is less significant for  $\text{NO}_x$  reduction in reaction zone II, since high  $\text{NO}_x$  decomposition rates are achieved here even at relatively low temperatures.

[0040] A relatively low concentration of water is generally preferred in reaction zone I, since a very high water content would require high operating temperatures (e.g. >500° C.). Depending on the zeolite type used and the operating time, this could exceed the hydrothermal stability limits of the catalyst. However, the  $\text{NO}_x$  content plays a decisive part here, since this can counteract the deactivation by water, as described in German Application 100 01 540.9, which is of even priority date and was unpublished at the priority date of the present invention.

[0041] The presence of  $\text{CO}_2$ , and also of other deactivating constituents of the reaction gas which are known to the skilled worker, should be minimized wherever possible, since these would have an adverse effect on  $\text{N}_2\text{O}$  decomposition.

[0042] All of these influences, and also the selected catalyst loading, i.e. space velocity, have to be taken into account when selecting a suitable operating temperature for the reaction zones. The skilled worker is aware of the effect of these factors on  $\text{N}_2\text{O}$  decomposition rate and will take them into account appropriately on the basis of his technical knowledge.

[0043] The process of the invention permits  $\text{N}_2\text{O}$  and  $\text{NO}_x$  to be decomposed at temperatures <500° C., preferably <450° C., to give  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ , and  $\text{H}_2\text{O}$ , without formation of environmentally hazardous by-products, e.g. toxic carbon monoxide, which would itself have to be removed. The reducing agent  $\text{NH}_3$  is consumed here for the reduction of  $\text{NO}_x$ , but not, or only to an insubstantial extent, for the decomposition of  $\text{N}_2\text{O}$ .

[0044] The conversions achievable by the present process for  $\text{N}_2\text{O}$  and  $\text{NO}_x$  are >80%, preferably >90%. This makes the process markedly superior to the prior art in its performance, i.e. the achievable conversion levels for  $\text{N}_2\text{O}$  and  $\text{NO}_x$  decomposition, and also in its operating costs and investment costs.

[0045] The example below illustrates the invention:

[0046] An iron-loaded zeolite of type ZSM-5 is used as catalyst. The Fe-ZSM-5 catalyst was prepared by a solid-phase ion exchange, starting from a commercially available ammonium-form zeolite (ALSI-PENTA, SM27). Detailed information concerning the preparation may be found in: M. Rauscher, K. Kesoro, R. Mönzig, W. Schwieger, A. Töpfer, T. Turek: Preparation of highly active Fe-ZSM-5 catalyst through solid state ion exchange for the catalytic decomposition of  $\text{N}_2\text{O}$  in Appl. Catal. 184 (1999) 249-256.

[0047] The catalyst powders were calcined in air for 6 h at 823K, washed, and dried overnight at 383K. Addition of appropriate binders was followed by extrusion to give cylindrical catalyst bodies, which were broken to give granules whose grain size was from 1 to 2 mm.

[0048] The apparatus for reducing  $\text{NO}_x$  content and  $\text{N}_2\text{O}$  content comprised two tubular reactors installed in series, each of which had been charged with an amount of the catalyst such that, based on the incoming gas stream, the resultant space velocity was in each case 10,000  $\text{h}^{-1}$ .  $\text{NH}_3$  gas was added between the two reaction zones. The operating temperature of the reaction zones was adjusted by heating. An FTIR gas analyzer was used for analysis of the incoming and outgoing gas stream into the apparatus.

[0049] At incoming concentrations of 1000 ppm of  $\text{N}_2\text{O}$ , 1000 ppm of  $\text{NO}_x$ , 2500 ppm of  $\text{H}_2\text{O}$ , and 2.5% by volume of  $\text{O}_2$  in  $\text{N}_2$ , and with intermediate addition of  $\text{NH}_3$ , the conversion results listed in the following table for  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_x$ , and  $\text{NH}_3$  were obtained at a uniform operating temperature of 400° C.

TABLE

|                             | Incoming concentration | Outgoing concentration | Conversion |
|-----------------------------|------------------------|------------------------|------------|
| $\text{N}_2\text{O}$        | 1000 ppm               | 39 ppm                 | 96.1%      |
| $\text{NO}_x$ ( $x = 1-2$ ) | 1000 ppm               | 76 ppm                 | 92.2%      |
| $\text{NH}_3$               | 1200 ppm <sup>a</sup>  | 0 ppm                  | 100%       |

<sup>a</sup>Added between first and second reaction zone

What is claimed is:

1. An apparatus for reducing the content of  $\text{NO}_x$  and  $\text{N}_2\text{O}$  in process gases and waste gases, encompassing at least one catalyst bed divided into two reaction zones and comprising a catalyst which is substantially composed of one or more iron-loaded zeolites, where the first zone (reaction zone I) serves for decomposing  $\text{N}_2\text{O}$  and in the second zone (reaction zone II)  $\text{NO}_x$  is reduced, and, located between the first and second zone, there is an apparatus for the introduction of  $\text{NH}_3$  gas.

2. The apparatus as claimed in claim 1, characterized in that reaction zone I and reaction zone II use the same catalysts.

3. The apparatus as claimed in claim 1, characterized in that there is a spatial separation between reaction zone I and reaction zone II.

4. The apparatus as claimed in claim 1, characterized in that there is a spatial connection between reaction zone I and reaction zone II.

5. The apparatus as claimed in at least one of the preceding claims, characterized in that the iron-loaded zeolite(s) present in the catalyst is/are of the type MFI, BEA, FER, MOR and/or MEL.

6. The apparatus as claimed in at least one of the preceding claims, characterized in that the iron-loaded zeolite(s) is/are of the type MFI.

7. The apparatus as claimed in at least one of the preceding claims, characterized in that the zeolite is an Fe-ZSM-5.

8. A process for reducing the content of  $\text{NO}_x$  and  $\text{N}_2\text{O}$  in process gases and waste gases, where the process is carried out in the presence of a catalyst which is substantially composed of one or more iron-loaded zeolites, and, to remove  $\text{N}_2\text{O}$ , a first step passes the gas comprising  $\text{N}_2\text{O}$  and  $\text{NO}_x$  over the catalyst in a reaction zone I at a temperature <500° C., and a second step conducts the resultant gas stream onward over an iron-containing zeolite catalyst in a reaction zone II, a proportion of  $\text{NH}_3$  adequate for the reduction of the  $\text{NO}_x$  being added to the gas stream prior to its entry into reaction zone II.

9. The process as claimed in claim 8, characterized in that reaction I and II use the same catalyst.

10. The process as claimed in claim 8, characterized in that the iron-loaded zeolite(s) present in the catalyst is/are of the type MFI, BEA, FER, MOR, and/or MEL.

11. The process as claimed in claim 10, characterized in that the iron-loaded zeolite is of the type MFI.

12. The process as claimed in claim 11, characterized in that the zeolite is a Fe-ZSM-5.

13. The process as claimed in one or more of claims 8 to 12, characterized in that there is a spatial separation between reaction zones I and II.

14. The process as claimed in one or more of claims 8 to 12, characterized in that there is a spatial connection between reaction zones I and II.

15. The process as claimed in one or more of claims 8 to 14, characterized in that the process is carried out at a pressure in range from 1 to 50 bar.

\* \* \* \* \*