



(11) *Número de Publicação:* PT 101227 B

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 7)
B01D053/34 A

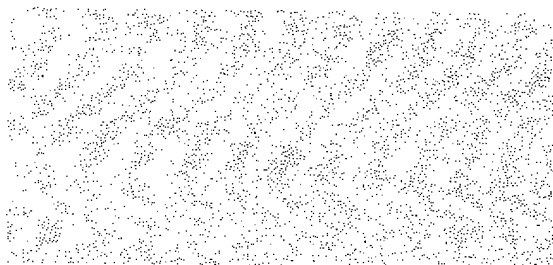
(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

(22) <i>Data de depósito:</i> 1993.03.17	(73) <i>Titular(es):</i> SOLVAY (SOC. ANONYME) 33, RUE DU PRINCE ALBERT, B-1050 BRUXELLES BE
(30) <i>Prioridade:</i>	
(43) <i>Data de publicação do pedido:</i> 1994.09.30	(72) <i>Inventor(es):</i> GÉRARD DE SOETE FR
(45) <i>Data e BPI da concessão:</i> 06/99 1999.06.17	(74) <i>Mandatário(s):</i> JOSÉ ALEXANDRE BOURBON LANCASTRE BOBONE RUA ALMEIDA E SOUSA 43 1350 LISBOA PT

(54) *Epígrafe:* PROCESSO PARA A DEPURAÇÃO DE UM GÁS CONTENDO OXIDO NITRICO

(57) *Resumo:*

DEPURAÇÃO; ÓXIDO NÍTRICO





DIRECÇÃO DE SERVIÇOS DE PATENTES

CAMPO DAS CEBOLAS, 1100 LISBOA
TEL.: 888 51 51 / 2 / 3 TELEX: 18355 INP
TELEFAX: 87 53 08

FOLHA DO RESUMO

Modalidade e n.º (11)	T D	Data do pedido: (22)	Classificação Internacional (51)
101227		1993/03/17	

Requerente (71):

SOLVAY (Société Anonyme) belga, industrial e comercial, com sede em 33, rue du Prince Albert, B-1050 Bruxelles, Bélgica.

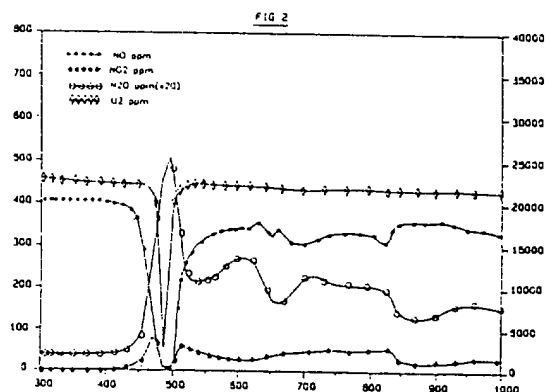
Inventores (72):

Gérard DE SOETE, residente em França.

Reivindicação de prioridade(s) (30)

Data do pedido	País de Origem	N.º de pedido

Figura (para interpretação do resumo)



Epígrafe: (54)

PROCESSO PARA A DEPURAÇÃO DE UM
GÁS CONTENDO ÓXIDO NÍTRICO

Resumo: (máx. 150 palavras) (57)

A invenção refere-se a um processo para a depuração de um gás que contém óxido nítrico.

Refere-se especificamente a um processo para a depuração de um gás contendo óxido nítrico, no qual se utiliza uma quantidade de oxigénio no gás pelo menos igual à quantidade estequiométrica necessária para oxidar o óxido nítrico a peróxido de azoto e por se tratar o gás com pirossulfito de metal alcalino.

NÃO PREENCHER AS ZONAS SOMBREADAS

PROCESSO PARA A DEPURAÇÃO DE UM GAS CONTENDO OXIDO NITRICO

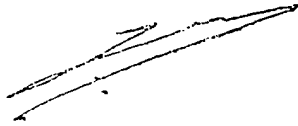
A invenção refere-se à depuração de gases contendo impurezas tóxicas, nomeadamente à depuração dos fumos de instalações térmicas, antes da sua passagem para a atmosfera.

Refere-se mais particularmente a um processo para depurar um gás dos óxidos de azoto e mais especialmente do óxido nítrico (NO).

Os fumos gerados pela combustão de matérias combustíveis gasosas, líquidas ou sólidas estão habitualmente contaminados por óxidos de azoto provenientes do azoto do ar atmosférico e, consoante os casos, de compostos azotados presentes no combustível. Nestes fumos a maior parte dos óxidos de azoto é devida ao óxido nítrico (NO), sendo o restante constituído principalmente por peróxido de azoto (NO₂).

A grande toxicidade do óxido nítrico e do peróxido de azoto implica eliminá-los dos fumos antes de lançar estes para a atmosfera.

Na Patente US-A-4 839 147 (Waagner Biro AG), propõe-se um processo para a depuração de um fumo dos óxidos de azoto, segundo o qual se introduz um sulfito de metal alcalino e amoníaco gasoso no fumo, de modo a reduzir os óxidos de azoto a óxido nitroso (N₂O) que é em seguida



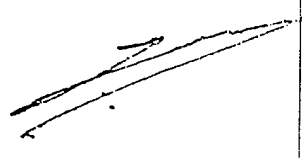
reduzido a azoto pelo amoníaco. No caso de um fumo contendo simultaneamente óxidos de azoto e dióxido de enxofre, o sulfito de metal alcalino é formado in situ no fumo introduzindo neste um carbonato ou bicarbonato de metal alcalino.

Este processo conhecido apresenta o inconveniente de necessitar da utilização de vários reagentes, entre os quais um reagente gasoso (amoníaco), cujo carácter tóxico implica medidas de segurança importantes.

A invenção soluciona este inconveniente do processo conhecido descrito acima fornecendo um processo novo que permite realizar uma depuração eficaz de um gás do óxido nítrico, não necessitando do emprego de um reagente gasoso perigoso, e que pode ser realizado a uma temperatura moderada, dando no entanto resultados excelentes.

Por consequência a invenção refere-se a um processo para a depuração de um gás contendo óxido nítrico por meio de um composto de metal alcalino, segundo o qual se utiliza uma quantidade de oxigénio no gás pelo menos igual à quantidade estequiométrica necessária para oxidar o óxido nítrico a peróxido de azoto, e escolhe-se para o composto de metal alcalino pirossulfito de metal alcalino que se utiliza numa quantidade suficiente para converter o óxido nítrico do gás em nitrito e em nitrato do metal alcalino.

~~Nos casos em que o gás a tratar contém óxido~~
nítrico e peróxido de azoto, utiliza-se de preferência uma quantidade de pirossulfito de metal alcalino pelo menos suficiente para decompor o óxido nítrico e o peróxido de azoto em nitrito de metal alcalino e em nitrato de metal alcalino.



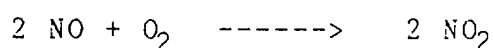
A invenção aplica-se a todos os gases contendo óxido nítrico (NO). Aplica-se em especial aos gases produzidos pela combustão de matérias combustíveis na presença do ar ou de oxigénio. Na continuação um gás proveniente da combustão de uma matéria combustível será denominado "fumo". No caso de a invenção ser aplicada a um fumo a matéria combustível não é crítica e pode ser indistintamente um gás, um líquido ou um sólido. Pode compreender um combustível de origem fóssil (tal como o petróleo e os seus derivados, o carvão e o coque), a biomassa ou substâncias orgânicas ou inorgânicas inflamáveis provenientes por exemplo de detritos domésticos ou municipais. De igual modo a origem do fumo não é crítica, podendo este, por exemplo, provir de uma central térmica de produção de electricidade, de uma instalação centralizada de aquecimento urbano ou de uma instalação de incineração de lixo domésticos ou municipais.

O gás tratado pelo processo de acordo com a invenção contém necessariamente óxido nítrico (NO). Pode conter outros óxidos de azoto para além do óxido nítrico, por exemplo óxido nítrico (N_2O), trióxido de azoto (N_2O_3), pentóxido de azoto e peróxido de azoto (NO_2). Na continuação os óxidos de azoto do gás serão designados no seu conjunto pela notação NO_x . Como regra geral a fracção volumica do óxido nítrico (NO) no conjunto dos óxidos de azoto (NO_x) do gás é pelo menos de 50% e geralmente é superior a 75%. Pode mesmo ser de 100%.

Como variante o gás pode conter outros compostos, nomeadamente óxidos de enxofre. Óxidos de enxofre, e nomeadamente o dióxido de enxofre, estão correntemente presentes nos fumos produzidos pela combustão de combustíveis sulfurosos de origem fóssil (petróleo e derivados do

petróleo, carvão, coque).

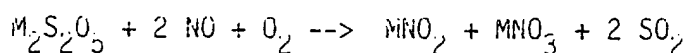
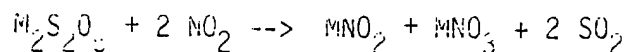
De harmonia com a invenção utiliza-se no gás uma quantidade de oxigénio pelo menos igual à quantidade estequiométrica correspondente à que seria necessária para oxidar o óxido nítrico a peróxido de azoto de acordo com a equação:



Todavia, no processo de harmonia com a invenção o oxigénio não tem por função essencial oxidar o óxido nítrico a peróxido de azoto e está presente simultaneamente portanto com o óxido nítrico no gás, numa quantidade pelo menos igual à quantidade estequiométrica teórica necessária para esta oxidação. De harmonia com a invenção a relação molar O_2/NO no gás deve então ser pelo menos igual a 0,5. Na prática revelou-se conveniente realizar no gás uma relação molar O_2/NO superior a 1 e de preferência pelo menos igual a 8, sendo recomendados valores superiores a 10. Se bem que o processo de acordo com a invenção não imponha um limite superior ao teor de oxigénio do gás, não há qualquer interesse em ultrapassar uma relação molar O_2/NO igual a 100, a fim de não exagerar inutilmente o volume do gás a tratar. São muito convenientes em geral valores superiores a 15, sendo preferidos os que são superiores a 25. O oxigénio pode ser utilizado no estado puro ou mais simplesmente como ar ambiente. Nos casos em que o gás tratado é um fumo, o oxigénio pode ser introduzido por um excesso de ar enviado ao forno onde se efectua a combustão do combustível; pode-se também introduzir ar no fumo a jusante do forno.

O pirossulfito de metal alcalino tem por função decompor o peróxido de azoto e o óxido nítrico do gás

formando nitrito do metal alcalino e nitrato do metal alcalino, de acordo com as seguintes reacções:



em que M representa um metal alcalino.

A quantidade óptima de pirossulfito de metal alcalino pode ser determinada facilmente em cada caso particular, em função da composição do gás, da sua temperatura e da sua pressão. Deve ser geralmente superior a 0,25 moles, de preferência pelo menos igual a 0,4 moles, por mol do óxido nítrico do gás a depurar. Nos casos em que o gás a depurar contém óxido nítrico e peróxido de azoto, o pirossulfito de metal alcalino deve ser utilizado numa quantidade superior a 0,25 moles, de preferência pelo menos igual a 0,4 moles, por mol de óxido nítrico e de peróxido de azoto do gás. Em princípio não há um limite superior imposto à quantidade do pirossulfito do metal alcalino utilizado. Na prática, por considerações económicas, não há qualquer interesse em ultrapassar 50 moles (de preferência 5 moles) de pirossulfito de metal alcalino por mol de óxido de azoto (NO_x) do gás a depurar, sendo especialmente recomendados os valores situados entre 0,4 e 2,5 moles, e sendo os mais vantajosos os que estão situados entre 0,5 e 2.

O tratamento do gás com o pirossulfito de metal alcalino pode ser efectuado por via húmida ou por via seca.

No tratamento por via húmida o gás é lavado com uma solução aquosa do pirossulfito de metal alcalino. No tratamento por via seca, que é o preferido, o pirossulfito de metal alcalino é utilizado no estado sólido no gás, na ausência de um líquido, em particular da água. No tratamento por via seca podem ser utilizados diversos métodos operatórios. De acordo com um primeiro método operatório, o pirossulfito de metal alcalino é injectado no estado de um pó de gás, no interior de uma câmara de reacção. De acordo com um segundo método operatório, faz-se circular o gás num leito fixo, num leito móvel ou num leito fluidizado de partículas de pirossulfito de metal alcalino. Estes métodos operatórios são bem conhecidos na técnica da engenharia química. Nestes há interesse em utilizar um pó de granulometria regular e a mais fina possível, de modo a acelerar a reacção do pirossulfito de metal alcalino com os óxidos de azoto do gás. Como regra geral é recomendável utilizar-se um pó cujo diâmetro médio das partículas seja inferior a 250 μm . A granulometria preferida corresponde a um diâmetro médio das partículas que não exceda 200 μm , por exemplo compreendido entre 5 e 150 μm .

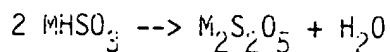
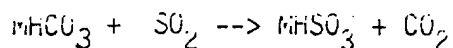
No processo de acordo com a invenção o tratamento do gás com o pirossulfito de metal alcalino deve ser efectuado a uma temperatura superior a 250 K e de preferência pelo menos igual a 300 K. As temperaturas situadas entre 300 e 700 K são muito convenientes. São preferidas as temperaturas compreendidas entre 350 e 600 K e, entre estas, são especialmente vantajosas as que estão situadas entre 450 e 550 K.

No processo de acordo com a invenção a reacção do pirossulfito de metal alcalino com os óxidos de azoto do gás liberta dióxido de enxofre que pode ser conveniente eliminar. Para este efeito o tratamento com o pirossulfito de metal

alcalino pode ser seguido por um tratamento com um hidróxido, carbonato ou bicarbonato de metal alcalino. Pode-se utilizar por exemplo o processo descrito no Pedido de Patente EP-A-0161497, que consiste em tratar o gás por via seca com bicarbonato de um metal alcalino.

No processo de harmonia com a invenção o pirossulfito de metal alcalino é vantajoso o pirossulfito de sódio.

Numa forma de realização particular do processo de acordo com a invenção utiliza-se pirossulfito de metal alcalino que é formado in situ no gás por reacção de bicarbonato de metal alcalino com o dióxido de enxofre presente no gás de acordo com as seguintes reacções nas quais M representa um metal alcalino:



Nesta forma de realização do processo introduz-se pois bicarbonato de metal alcalino no gás, onde o mesmo é transformado em pirossulfito de metal alcalino de acordo com as reacções enunciadas acima.

Esta forma de realização da invenção implica a presença de dióxido de enxofre no gás, numa quantidade suficiente para que a quantidade do pirossulfito de metal alcalino produzido seja pelo menos igual à quantidade estequiométrica necessária para reagir com a totalidade dos óxidos de azoto do gás. Apresenta a vantagem de não necessitar o emprego de um gás reagente perigoso para eliminar, por um lado, o dióxido de enxofre e os óxidos de

azoto NO_x do gás e, por outro lado, o dióxido de enxofre que é produzido pela reacção do pirossulfito de metal alcalino com os óxidos de azoto. Tem uma aplicação vantajosa no tratamento dos fumos produzidos pela combustão de combustíveis de origem fóssil, que contém derivados de azoto e derivados de enxofre.

O processo de acordo com a invenção conduz à formação de um residuo sólido de nitrito de um metal alcalino, de nitrato de metal alcalino e de sulfato de metal alcalino. Este residuo pode ser facilmente eliminado tratando o gás num dispositivo de despoeiramento adequado que pode por exemplo compreender um filtro electrostático. No caso de um tratamento por via seca de acordo com a definição que dele foi dada anteriormente, pode-se utilizar um filtro de tecidos filtrantes (filtro de mangas) cuja eficácia é óptima.

O processo de harmonia com a invenção aplica-se à depuração de todos os gases que contenham óxidos de azoto NO_x . Tem uma aplicação interessante na depuração de fumos provenientes da incineração de lixos domésticos ou municipais, assim como na depuração dos fumos provenientes da combustão de combustíveis de origem fóssil, tais como o gás natural, o carvão e os derivados de petróleo. Aplica-se em particular à depuração dos fumos provenientes das centrais térmicas de produção de electricidade.

Os exemplos que se seguem servem para ilustrar a invenção. São concretizados com referência às figuras 1 e 2 dos desenhos anexos, que são dois diagramas que fornecem a composição do gás contendo óxidos de azoto NO_x .

EXEMPLO 1 (EXEMPLO DE REFERENCIA)

Preparou-se um gás sintético constituído essencialmente por argon e óxido nítrico [400 μ l de óxido nítrico (NO) por litro de gás] mas isento de oxigénio. Por outro lado foi preparado um leito de 1 g de partículas de pirossulfito de sódio sobre um leito de 5 g de sílica repousando sobre uma grelha horizontal. Nos dois leitos utilizaram-se partículas apresentando um diâmetro médio de 100 μ m aproximadamente. Submeteu-se o gás a um deslocamento ascendente uniforme através dos leitos, a uma velocidade regulada para fluidizar o leito de pirossulfito de sódio.

No decurso do ensaio fez-se subir a temperatura no leito gradualmente de 300 K a 800 K. Os resultados do ensaio estão apresentados nos dois diagramas da figura 1. Em cada diagrama da figura 1 a escala das abcissas representa a temperatura do gás à entrada do leito (expressa em graus Kelvin). No diagrama superior da figura 1 a escala das ordenadas representa a concentração volúmica de cada um dos constituintes NO, NO₂ e N₂O do gás à saída do leito (estas concentrações estão expressas em ppm ou μ l do constituinte/litro de gás e devem ser divididas por 50 no caso do N₂O). No diagrama inferior da figura 1 a escala das ordenadas representa a concentração volúmica de SO₂ no gás (expressa em μ l de SO₂/litro de gás). Observa-se no diagrama da figura 1 que cada um dos ensaios efectuados o gás à saída do leito apresentou aproximadamente a mesma composição que à entrada do leito. A temperatura de 425-430 K registou-se no gás um teor de cerca de 3 ml/litro de dióxido de enxofre, correspondente à decomposição do pirossulfito de sódio.

EXEMPLO 2 (DE ACORDO COM A INVENÇÃO)

Repetiu-se o ensaio do exemplo 1 com um gás

sintético constituído por uma mistura de argon, de óxido nítrico (NO) e de oxigénio, e um leite único e homogénio de 6 g de pirossulfito de sódio. O gás utilizado à entrada do leite apresentava a composição volúmica seguinte:

NO: 410 μ l/l;
O₂: 22 587 μ l/l.

Procedeu-se como no exemplo 1. Os resultados do ensaio estão reproduzidos no diagrama da figura 2, cuja escala das abcissas representa a temperatura do gás à entrada do leite (expressa em graus Kelvin), a escala das ordenadas da esquerda representa a concentração volúmica de cada um dos constituintes (NO, NO₂ e N₂O) do gás à saída do leite (estando estas concentrações expressas em ppm ou μ l do constituinte por litro do gás e devendo ser divididas por 20 no caso do N₂O) e a escala das ordenadas da direita representa a concentração volúmica do oxigénio no gás à saída do leite (expressa em ppm ou μ l de oxigénio por litro de gás).

Observa-se que o gás sofreu uma depuração óptima a temperaturas situadas entre aproximadamente 450 e 500 K. A temperatura de cerca de 480 K o gás à saída do leite apresentou a composição seguinte:

NO : 73 μ l/l;
NO₂ : 73 μ l/l;
N₂O : 7 μ l/l;
O₂ : 20.000 μ l/l;

A temperatura de cerca de 500 K o gás à saída do leite apresentou a composição seguinte:

NO : 37 μ l/l;
NO₂ : 37 μ l/l;
N₂O : 10 μ l/l;
O₂ : 20.000 μ l/l.

Uma comparação dos resultados dos exemplos 1 e 2 faz imediatamente evidenciar o progresso conferido na depuração do óxido nítrico, quando se combina, de harmonia com a invenção, a introdução de oxigénio no gás a depurar e o tratamento subsequente deste com pirossulfito de sódio.

Lisboa, 17 de Março de 1993.

O AGENTE OFICIAL

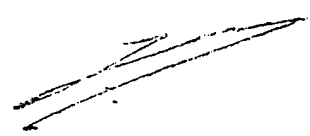
Dr. A. ALEXANDRE ROBONE
Agente Oficial da Propriedade Industrial

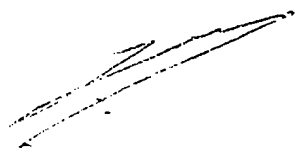


REIVINDICAÇÕES

PROCESSO PARA A DEPURAÇÃO DE UM GAS CONTENDO OXIDO NITRICO

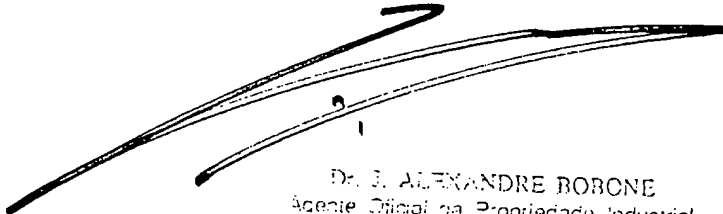
- 1 - Processo para a depuração de um gás contendo óxido nítrico, segundo o qual se trata o gás com um composto de metal alcalino, caracterizado pelo facto de se utilizar uma quantidade de oxigénio no gás pelo menos igual à quantidade estequiométrica necessária para oxidar o óxido nítrico a peróxido de azoto, e pelo facto de o composto de metal alcalino compreender pirossulfito de metal alcalino que se utiliza numa quantidade suficiente para converter o óxido nítrico do gás em nitrito e em nitrato do metal alcalino.
- 2 - Processo de acordo com a reivindicação 1 caracterizado pelo facto de no caso de o gás conter peróxido de azoto, se utilizar uma quantidade suficiente de pirossulfito de metal alcalino para converter o óxido nítrico e o peróxido de azoto em nitrito e em nitrato de metal alcalino.
- 3 - Processo de acordo com a reivindicação 1 ou a reivindicação 2 caracterizado pelo facto de se utilizar mais do que 0,25 moles de pirossulfito de metal alcalino por mole de óxido nítrico e de peróxido de azoto do gás.

- 
- 4 - Processo de acordo com a reivindicação 3 caracterizado pelo facto de se utilizar de 0,4 a 2,5 moles de pirossulfito de metal alcalino por mole de óxido de azoto do gás.
 - 5 - Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 4 caracterizado pelo facto de o tratamento do gás com o pirossulfito de metal alcalino ser efectuado por via seca.
 - 6 - Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 5 caracterizado pelo facto de se utilizar uma relação molar O_2/NO superior a 1.
 - 7 - Processo de acordo com a reivindicação 6 caracterizado pelo facto de se utilizar uma relação molar O_2/NO pelo menos igual a 8.
 - 8 - Processo de acordo com a reivindicação 7 caracterizado pelo facto de se utilizar uma relação molar O_2/NO superior a 25.
 - 9 - Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 8 caracterizado pelo facto de se utilizar um gás cuja temperatura é superior a 250 K.
 - 10 - Processo de acordo com a reivindicação 8 caracterizado pelo facto de se utilizar um gás cuja temperatura está compreendida entre 450 e 550 K.
 - 11 - Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 10 caracterizado pelo facto de o gás ser um fumo produzido pela incineração de lixos domésticos ou municipais.

- 
- 12 - Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 11 caracterizado pelo facto de se utilizar pirossulfito de metal alcalino formado in situ no gás por reacção de bicarbonato de metal alcalino com o dióxido de enxofre presente no gás.
- 13 - Processo de acordo com a reivindicação 12 caracterizado pelo facto de o gás ser um fumo produzido pela combustão de um combustível sulfuroso de origem fóssil.
- 14 - Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 13 caracterizado pelo facto de o metal alcalino ser o sódio.

Lisboa, 17 de Março de 1993

O AGENTE OFICIAL



Dr. J. ALEXANDRE BOBONE
Agente Oficial da Propriedade Industrial

FIG 1

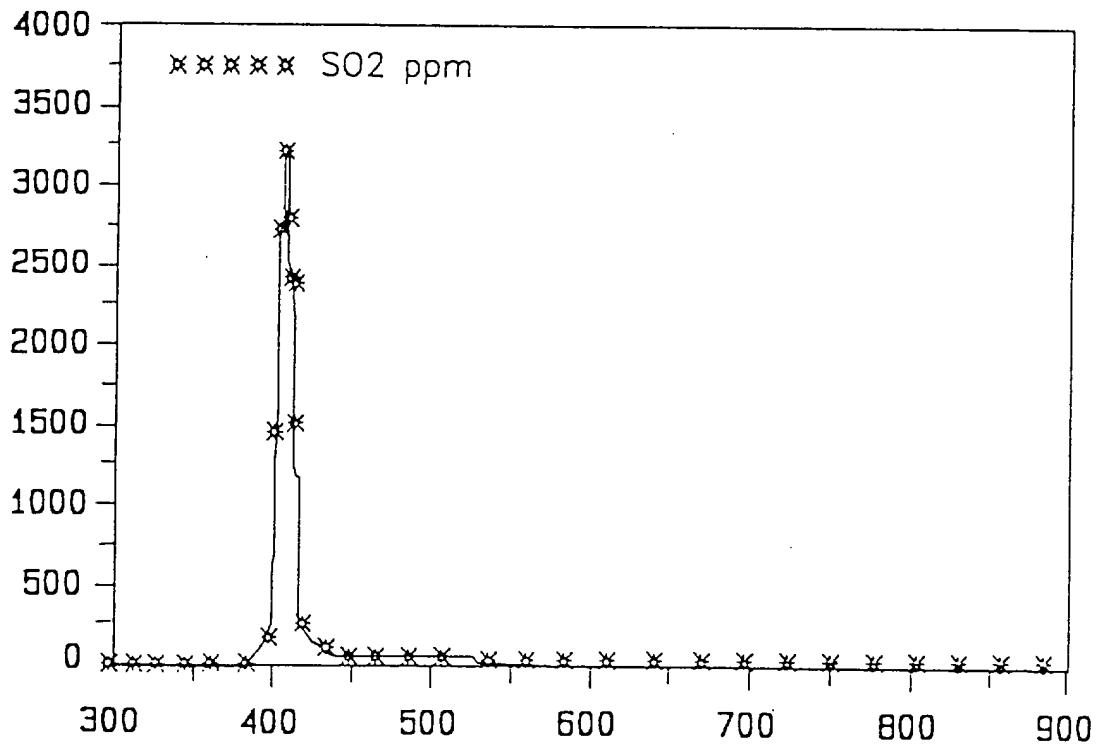
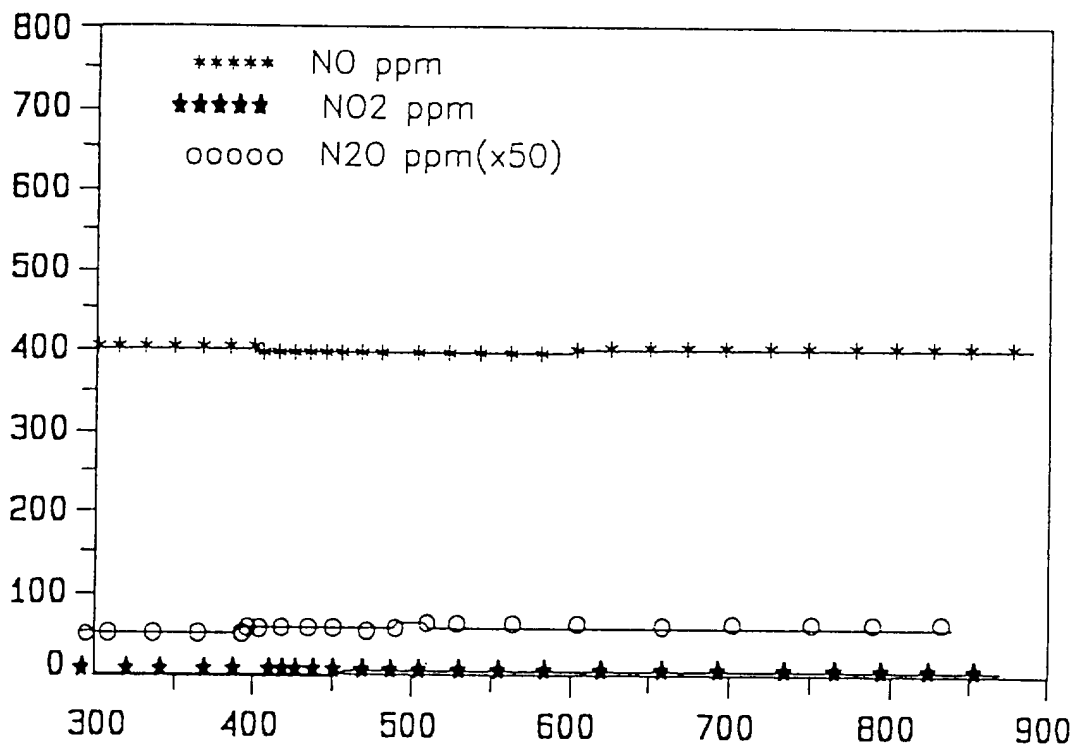
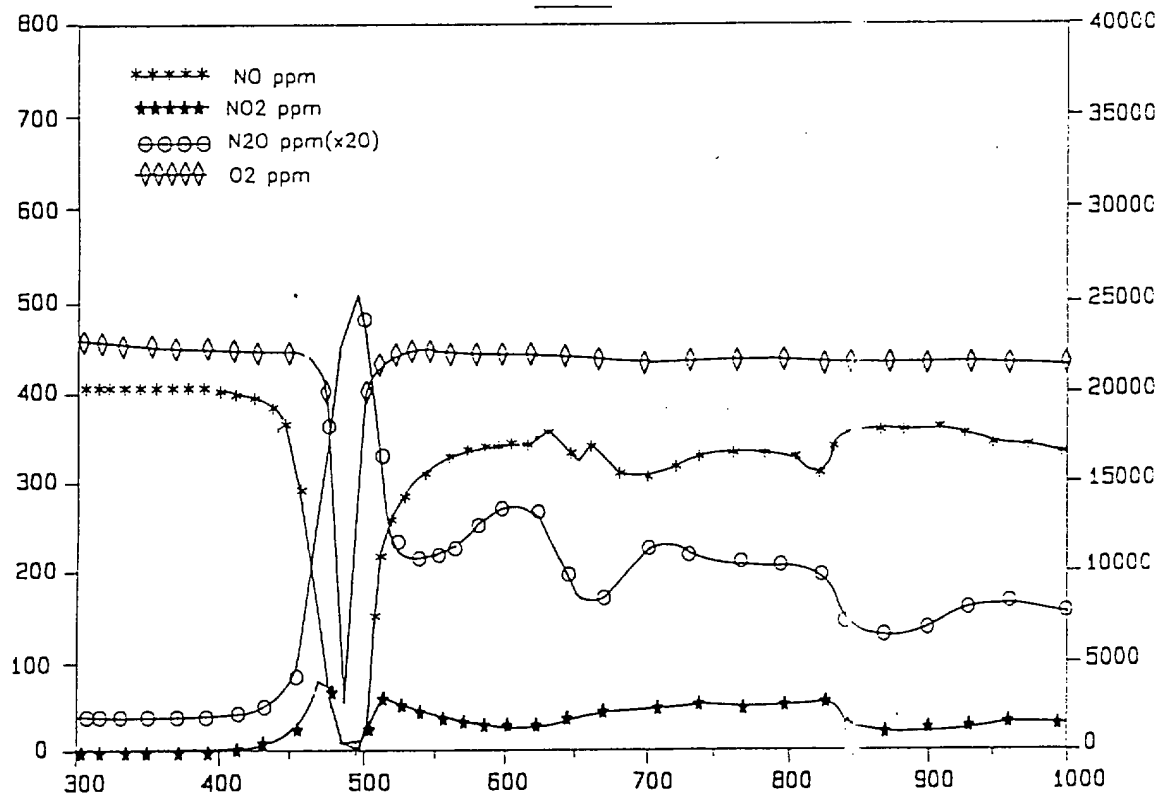


FIG 2



RESUMO

PROCESSO PARA A DEPURAÇÃO DE UM GAS CONTENDO OXIDO NITRICO

A invenção refere-se a um processo para a depuração de um gás que contém óxido nítrico.

Refere-se especificamente a um processo para a depuração de um gás contendo óxido nítrico, no qual se utiliza uma quantidade de oxigénio no gás pelo menos igual à quantidade estequiométrica necessária para oxidar o óxido nítrico a peróxido de azoto e por se tratar o gás com pirossulfito de metal alcalino.

