



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 337 966**

51 Int. Cl.:
B01D 53/86 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **99202908 .2**

96 Fecha de presentación : **06.09.1999**

97 Número de publicación de la solicitud: **0988885**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.03.2000**

54 Título: **Método de desnitración de gases de escape.**

30 Prioridad: **25.09.1998 JP 10-271267**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
30.04.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
30.04.2010

73 Titular/es: **mitsubishi heavy industries, Ltd.**
5-1, Marunouchi 2-chome
Chiyoda-ku, Tokyo, JP

72 Inventor/es: **Iida, Kozo;**
Nojima, Shigeru;
Obayashi, Yoshiaki y
Morii, Atsushi

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 337 966 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método de desnitración de gases de escape.

5 Antecedentes de la invención**1. Ámbito de la invención**

La presente invención se refiere a métodos para desnitrar gas de escape para eliminar óxidos de nitrógeno (NOx) contenidos en el gas de escape usando agentes reductores de amoníaco y catalizadores de desnitración, y particularmente a un método para desnitrar gas de escape que puede suprimir sustancialmente la liberación de amoníaco.

2. Descripción de la técnica relacionada

Como un método para eliminar los NOx contenidos en gas de escape, se usa prácticamente la reducción catalítica selectiva usando amoníaco como agente reductor, especialmente para plantas de energía eléctrica térmica. Como catalizador se usan predominantemente catalizadores de tipo de óxido de titanio que contienen vanadio, tungsteno o molibdeno como ingrediente activo.

Recientemente, la liberación de NOx ha sido regulada cada vez más estrictamente, y especialmente en áreas de grandes ciudades se están llevando a efecto regulaciones sobre la cantidad total de gas de escape. Por consiguiente, para las plantas de energía situadas adyacentes a áreas urbanas, se requiere un procedimiento de desnitración más eficaz para los nuevos sistemas de generación de energía que se vayan a construir para acomodar las demandas crecientes para la energía eléctrica.

Generalmente, el método de desnitración convencional es la reducción catalítica usando amoníaco como agente reductor para descomponer NOx en nitrógeno (N₂) en presencia de un catalizador de acuerdo con la siguiente fórmula química:



De la fórmula anterior, se puede considerar que los NOx se podrían eliminar 100% teóricamente añadiendo NH₃ en igual cantidad molar que NOx. Realmente, no obstante, es imposible mezclar NH₃ de forma completamente uniforme con NOx en el gas de escape.

Por lo tanto, se necesita añadir excesivo NH₃ a NOx para alcanzar una desnitración altamente eficaz. Como resultado, el NH₃ sin reaccionar (también es referido como amoníaco sin reaccionar) permanece en el gas de escape en una proporción considerablemente alta.

Los inventores han propuesto en el documento EP-A-0694329 la descomposición oxidativa de gas de escape en nitrógeno y óxidos de nitrógeno introduciendo el gas de escape en una capa de catalizador de descomposición de amoníaco después del procedimiento de desnitración con amoníaco descrito anteriormente. En este método, no obstante, puede ser difícil controlar la relación de desnitración del gas de escape a 90% o mayor mientras se mantiene el escape de amoníaco sin reaccionar en 0,1 ppm o menor.

Sumario de la invención

A la luz de la anteriormente mencionada técnica antecedente, es un objeto de la presente invención crear un método para desnitrar gas de escape que pueda controlar la eficiencia de la eliminación de NOx (o eficiencia de desnitración) del gas de escape al 90% o mayor mientras que se suprime el escape de amoníaco sin reaccionar hasta 0,1 ppm o menor.

El objeto descrito anteriormente se consigue mediante el método de la reivindicación 1.

La utilización de la presente invención conduce a la eliminación de NOx altamente eficiente del gas de escape mientras que se suprime sustancialmente la liberación de amoníaco que se usa como agente reductor.

60 Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 muestra un sistema ejemplar para llevar a cabo un método para desnitrar gas de escape relacionado con la presente invención.

65

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

La operación de la presente invención se describe con referencia a la Fig. 1. Se dispuso una primera capa 101 de catalizador de desnitración en el lado más aguas arriba en la corriente de gas de escape. En el lado aguas abajo de la primera capa 101 de catalizador de desnitración se ubica una primera capa 102 de catalizador de descomposición de amoníaco. Adicionalmente, se dispone una segunda capa 103 de catalizador de desnitración en el lado aguas abajo de la primera capa 102 de catalizador. Finalmente, se ubica una segunda capa 104 de catalizador de descomposición de amoníaco en el lado más aguas abajo. A la primera capa 101 de catalizador de desnitración se añade amoníaco 111 en una cantidad seleccionada que excede de una cantidad teórica justa requerida para reducir NOx del gas de escape 110. En la capa 102 de catalizador de descomposición de amoníaco, el amoníaco contenido en el gas de escape 110 de la primera capa 101 de catalizador de desnitración se descompone hasta una cantidad apropiada para que el proceso de desnitración se efectúe en la segunda capa 103 de catalizador de desnitración. Si se requiere, se añade adicionalmente una pequeña cantidad de amoníaco. Finalmente, en la segunda capa 104 de catalizador de descomposición de amoníaco se elimina sustancialmente el amoníaco contenido en el gas de escape de la segunda capa 103 de catalizador de desnitración. Como resultado, el NOx contenido en el gas a la salida de la segunda capa 104 de catalizador de descomposición de amoníaco se reduce hasta 3 ppm o menor, y el amoníaco también se reduce hasta 0,1 ppm o menor.

Los catalizadores usados en las primera y segunda capas 101 y 103 de catalizador de desnitración de la presente invención contienen soportes de catalizador de tipo TiO₂ convencionales y óxidos que consisten en vanadio (V), tungsteno (W) y/o molibdeno (Mo). Preferiblemente, el soporte del catalizador está en forma de retículo o tiene una estructura similar a panal.

El catalizador usado en la primera capa 102 de catalizador de descomposición de amoníaco tiene selectividad a nitrógeno que excede de 70%. La selectividad a nitrógeno se define por la siguiente ecuación:

$$\text{Selectividad a nitrógeno (\%)} = [1 - \{C_{\text{NOx}}^{\text{SAL}} - C_{\text{NOx}}^{\text{ENT}}\} / \{C_{\text{NH}_3}^{\text{ENT}} - C_{\text{NH}_3}^{\text{SAL}}\}] \times 100$$

en la que

$C_{\text{NOx}}^{\text{SAL}}$: NOx (ppm) a la salida de la capa de catalizador de descomposición de amoníaco,

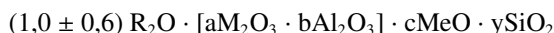
$C_{\text{NOx}}^{\text{ENT}}$: NOx (ppm) a la entrada de la capa de catalizador de descomposición de amoníaco,

$C_{\text{NH}_3}^{\text{SAL}}$: NH₃ (ppm) a la salida de la capa de catalizador de descomposición de amoníaco, y

$C_{\text{NH}_3}^{\text{ENT}}$: NH₃ (ppm) a la entrada de la capa de catalizador de descomposición de amoníaco.

Si la selectividad a nitrógeno del catalizador de descomposición de amoníaco como se define anteriormente es menor que 70%, se aumenta la concentración de NOx a la salida de la primera capa 102 de catalizador de descomposición de amoníaco, haciendo por ello difícil llevar a cabo la desnitración altamente eficiente.

El catalizador usado en la primera capa 102 de catalizador de descomposición de amoníaco tiene, en su forma deshidratada, la siguiente fórmula química:



en la que R es un ion de metal alcalino y/o ion de hidrógeno; M es uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en elemento del Grupo VIII de la tabla periódica, elemento tierra rara, titanio, vanadio, cromo, niobio, antimonio y galio; Me es un elemento metal alcalino-térreo; y a, b, c e y satisfacen $a + b = 1$, $a \geq 0$, $b \geq 0$, $c \geq 0$, $y/c > 12$ e $y > 12$, respectivamente.

El catalizador en la primera capa 102 de catalizador de descomposición de amoníaco contiene, en su forma deshidratada, un silicato cristalino, como soporte del catalizador, que tiene un patrón de difracción de rayos X mostrado en la Tabla 1 y uno o más metales seleccionados del grupo que consiste en platino, paladio, rutenio e iridio como metal activo.

TABLA 1

	Espaciado reticular (valor d)	Fuerza relativa
5	11,2 ± 0,3	MF
	10,0 ± 0,3	MF
10	6,7 ± 0,2	D
	6,4 ± 0,2	M
	6,0 ± 0,2	M
15	5,7 ± 0,2	D
	5,6 ± 0,2	M
	4,6 ± 0,1	D
20	4,25 ± 0,1	M
	3,85 ± 0,1	MF
	3,75 ± 0,1	F
25	3,65 ± 0,1	F
	3,3 ± 0,1	M
30	3,05 ± 0,1	D
	3,0 ± 0,1	M

MF : Muy Fuerte (Fuente de rayos X: Cu)

F : Fuerte

M : Moderada

D : Débil

Para el catalizador usado en la segunda capa 104 de catalizador de descomposición de amoníaco de la presente invención, no es necesario limitar específicamente la selectividad a nitrógeno como se define en el caso del primer catalizador de descomposición de amoníaco. Preferiblemente, el catalizador de la capa 104 es un tipo que tiene elevada actividad de descomposición de amoníaco. El catalizador contiene uno o más óxidos seleccionados del grupo que consiste en sílice, alúmina, titanía y circonita como soporte del catalizador y uno o más metales seleccionados del grupo que consiste en platino, rodio, paladio, rutenio e iridio como metal activo.

Ejemplos

El método de la presente invención se describirá más específicamente mediante los siguientes ejemplos.

Preparación del catalizador de desnitración

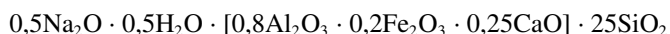
Un catalizador en polvo que contiene titanía (TiO_2) como soporte del catalizador y 4% en peso de pentóxido de vanadio (V_2O_5) y 8% en peso de trióxido de tungsteno (WO_3) se conformó en forma de panal similar a un retículo con 3,3 mm de espaciado y 0,5 mm de espesor de pared para usarlo como catalizador de desnitración.

Preparación del catalizador de descomposición de amoníaco

Se disolvieron 5616 g de Water Glass N° 1 (SiO_2 , 30%) en 5429 g de agua para preparar la solución A. 718,9 g de sulfato de aluminio, 110 g de cloruro férrico, 47,2 g de acetato cálcico, 262 g de cloruro sódico y 2020 g de ácido clorhídrico concentrado se añadieron a 4175 g de agua y se disolvieron en una solución acuosa para preparar la solución B. Después, se mezclaron la solución A y la solución B en una proporción dada para producir un precipitado y se agitó bien para obtener una suspensión de pH 8,0. La suspensión se alimentó a una autoclave de 20 litros. Adicionalmente, se añadieron 500 g de bromuro de tetrapropilamonio para llevar a cabo una síntesis hidrotérmica a 160°C durante 72 horas. Después de la síntesis, el producto resultante se lavó con agua, se secó y se sometió a horneado a 500°C durante 3 horas para obtener un silicato cristalino.

ES 2 337 966 T3

El silicato cristalino se puede representar por la fórmula de composición mostrada más adelante que incluye las relaciones molares de óxidos respectivas (excepto para el silicato soluble), y su estructura cristalina se puede expresar por el patrón de difracción de rayos X mostrado en la Tabla 1 descrita anteriormente:



El anterior silicato cristalino se añadió a solución acuosa 4N de NH_4Cl y la mezcla se agitó a 40°C durante 3 horas para llevar a cabo el intercambio iónico de NH_4 . Después del intercambio iónico, el producto se lavó, se secó a 100°C durante 24 horas y después se horneó a 400°C durante 3 horas para obtener un silicato cristalino de tipo H.

Después, el silicato cristalino de tipo H se impregnó con solución acuosa de ácido cloroplatínico, solución acuosa de nitrato de paladio, solución acuosa de cloruro de rutenio y solución acuosa de cloruro de iridio, respectivamente. Después, cada silicato impregnado se secó y apelmazó por evaporación, y después se horneó a 500°C durante 3 horas para obtener catalizador en polvo. A 100 g del catalizador en polvo así obtenido se añadieron 3 g de sol de alúmina y 55 g de sol de sílice (que contenía 20% en peso de SiO_2) como ligante y 200 g de agua para obtener una suspensión. La suspensión se revistió por inmersión después sobre bases monolíticas para cordierita que tenía una estructura similar a retículo que consistía en 4,65 celdas por centímetro cuadrado de forma que se aplicó el revestimiento de 200 g/m^2 sobre la superficie de cada base. Como resultado, se obtuvieron los catalizadores de descomposición de amoníaco n^{os} 1 a 4 como se muestran en la Tabla 2.

TABLA 2

Primer catalizador de descomposición de amoníaco N ^o	Metales activos (Contenido: % en peso)
1	Pt (0,02)
2	Pd (1,00)
3	Ru (0,30)
4	Ir (0,50)

Ensayo de desnitración

Una pieza con un tamaño de 150 mm x 150 mm x 435 mm (longitud) del catalizador de desnitración descrito anteriormente, una pieza de 150 mm x 150 mm x 150 mm (longitud) del catalizador de descomposición de amoníaco, de nuevo dos piezas del anterior catalizador de desnitración, y dos piezas de 150 mm x 150 mm x 50 mm (longitud) de catalizador de combustión DASH-20M G4S-21 D4 (soporte del catalizador: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Pt: $2 \pm 0,2 \text{ g/litro}$) producido por Japan Engelhart Co., se dispusieron en serie para construir un sistema de desnitración que comprende la primera capa 101 de catalizador de desnitración, la primera capa 102 de catalizador de descomposición de amoníaco, la segunda capa 103 de catalizador de desnitración y la segunda capa 104 de catalizador de descomposición de amoníaco.

Para comparación, se llevó a cabo un ensayo de desnitración adicional bajo la condición descrita anteriormente, excepto que se eliminó la primera capa 102 de catalizador de descomposición de amoníaco del anterior sistema de desnitración.

El ensayo de desnitración se llevó a cabo bajo la condición descrita en la siguiente Tabla 3. En este ensayo, se aportó amoníaco 111 por pasos a la entrada de la primera capa 101 de catalizador de desnitración para medir la concentración de amoníaco a la salida de la segunda capa 103 de catalizador de desnitración así como la concentración de amoníaco a la salida de la segunda capa 104 de catalizador de descomposición de amoníaco cuando la concentración de NO_x a la salida de la segunda capa 103 de catalizador de desnitración fue 2 ppm. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

ES 2 337 966 T3

TABLA 3

Concentración de NO _x del gas de escape	50 ppm
Concentración de NH ₃ aportado a la primera capa de catalizador de desnitración	45-65 ppm
Concentración de O ₂ del gas de escape	15%
Cantidad de gas	243 m ³ en CN/hora
Temperatura del gas	360 °C

TABLA 4

Primer catalizador de descomposición de amoníaco N°	NH ₃ (ppm) a la salida de la 2ª capa de catalizador de desnitración	NH ₃ (ppm) a la salida de la 2ª capa de catalizador de descomposición de amoníaco
1	0,15	0,01
2	0,20	0,02
3	0,25	0,03
4	0,20	0,02
Ninguno	0,70	Escape de NO _x es 2 ppm o menor

Como es evidente de la Tabla 4, cuando la concentración de NO_x a la salida de la segunda capa 103 de catalizador de desnitración (que corresponde al caso donde se eliminó la segunda capa 104 de catalizador de descomposición de amoníaco) se controló a 2 ppm (eficiencia de la eliminación de NO_x: 96%), la concentración de amoníaco a la salida de la segunda capa 103 de catalizador de desnitración permanecía mayor que 0,1 ppm en todos los casos listados en la Tabla 4. En cualquier caso de los ejemplos de la presente invención, no obstante, la concentración de amoníaco a la salida de la segunda capa 104 de catalizador de descomposición de amoníaco se redujo en el intervalo desde 0,01 hasta 0,03 ppm, que era un nivel notablemente bajo.

En el ejemplo comparativo donde se eliminó la primera capa 102 de catalizador de descomposición de amoníaco, la concentración de amoníaco a la salida de la segunda capa 103 de catalizador de desnitración se incrementó hasta 0,7 ppm. Cuando la concentración de amoníaco a la salida de la segunda capa 104 de descomposición de amoníaco se controló a 0,1 ppm o menor, la concentración de NO_x a la misma salida no se pudo mantener a 2 ppm o menor. Por consiguiente, se confirmó que se necesita una pluralidad de etapas, por ejemplo, dos etapas como en los ejemplos descritos en esta memoria descriptiva, de capas de catalizador de descomposición de amoníaco para eliminar sustancialmente el amoníaco del gas de escape mientras que se mantiene la eficiencia de la eliminación de NO_x a un nivel deseado.

REIVINDICACIONES

1. Un método para desnitrar gas de escape para eliminar óxidos de nitrógeno por reducción catalítica, en el que un gas de escape que contiene óxido de nitrógeno se introduce en una cámara de reacción llena de catalizador y se añade amoníaco como agente reductor, el cual excede de una cantidad teórica requerida para reducir los óxidos de nitrógeno (NO_x),

comprendiendo el método las etapas de:

introducir gas de escape y amoníaco en una primera capa de catalizador de desnitración dispuesta en un lado aguas arriba en la corriente de gas para eliminar óxidos de nitrógeno;

alimentar el gas en una primera capa de catalizador de descomposición de amoníaco dispuesta en un lado aguas abajo de la primera capa de catalizador de desnitración para controlar que el contenido de amoníaco sea apropiado para el subsiguiente proceso de desnitración, en el que la primera capa de catalizador de descomposición de amoníaco tiene la capacidad de descomponer oxidativamente el amoníaco sin reaccionar en nitrógeno y óxidos de nitrógeno;

después, alimentar el gas en una segunda capa de catalizador de desnitración dispuesta en un lado aguas abajo de la primera capa de catalizador de descomposición de amoníaco;

y alimentar el gas en una segunda capa de catalizador de descomposición de amoníaco dispuesta en un lado aguas abajo de la segunda capa de catalizador de desnitración para eliminar el amoníaco residual, estando la segunda capa de catalizador de descomposición de amoníaco provista de un catalizador que pueda descomponer oxidativamente el amoníaco residual en nitrógeno y óxidos de nitrógeno o un catalizador que pueda descomponer oxidativamente el amoníaco residual en óxidos de nitrógeno,

en el que los catalizadores usados en las primera y segunda capas de catalizador de desnitración contienen soportes de catalizador de tipo TiO₂ convencionales y óxidos que consisten en vanadio (V), tungsteno (W) y/o molibdeno (Mo), en el que la selectividad a nitrógeno del catalizador usado en la primera capa de catalizador de descomposición de amoníaco proporciona selectividad a nitrógeno que excede de 70%, siendo definida la selectividad a nitrógeno por la siguiente ecuación:

$$\text{Selectividad a nitrógeno (\%)} = [1 - \{C_{\text{NO}_x}^{\text{SAL}} - C_{\text{NO}_x}^{\text{ENT}}\} / \{C_{\text{NH}_3}^{\text{ENT}} - C_{\text{NH}_3}^{\text{SAL}}\}] \times 100$$

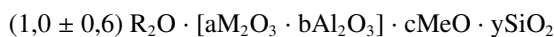
en la que

$C_{\text{NO}_x}^{\text{SAL}}$: NO_x (ppm) a la salida de la capa de catalizador de descomposición de amoníaco,

$C_{\text{NO}_x}^{\text{ENT}}$: NO_x (ppm) a la entrada de la capa de catalizador de descomposición de amoníaco,

$C_{\text{NH}_3}^{\text{SAL}}$: NH₃ (ppm) a la salida de la capa de catalizador de descomposición de amoníaco, y

$C_{\text{NH}_3}^{\text{ENT}}$: NH₃ (ppm) a la entrada de la capa de catalizador de descomposición de amoníaco, y tiene, en su forma deshidratada, una fórmula química expresada por:



(R: ion de metal alcalino y/o ion de hidrógeno; M: uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en elemento del Grupo VIII de la tabla periódica, elemento tierra rara, titanio, vanadio, cromo, niobio, antimonio y galio; Me: elemento metal alcalino-térreo; y

$\text{a} + \text{b} = 1$, $\text{a} \geq 0$, $\text{b} \geq 0$, $\text{c} \geq 0$, $\text{y}/\text{c} > 12$ e $\text{y} > 12$),

y contiene un silicato cristalino como soporte del catalizador, teniendo el silicato cristalino un patrón de difracción de rayos X mostrado en la Tabla 1 que se describe en esta memoria descriptiva, y uno o más metales seleccionados del grupo que consiste en platino, paladio, rutenio e iridio como metal activo,

y el catalizador usado en la segunda capa de catalizador de descomposición de amoníaco contiene uno o más óxidos seleccionados del grupo que consiste en sílice, alúmina, titanía y circonita como soporte del catalizador, y uno o más metales seleccionados del grupo que consiste en platino, rodio, paladio, rutenio e iridio como metal activo.

FIG.1

