



ESPAÑA

19 ES	11 NUMERO 447667	10 A 1
	21 FECHA DE PRESENTACION	

PATENTE DE INVENCION

A1 447667 771001 BOLD 53/34

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO 53150/75 53151/75 001200/75	32 FECHA 6-5-75 6-5-75 7-1-76	28 JUN. 1977	33 PAIS Japón Japón Japón
---	--	--------------	------------------------------------

CONCEDIDA

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL BOLD	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION  
"PROCEDIMIENTO DE REMUNERACION DE CASES DE ESCAPE"

71 SOLICITANTE (S)  
"FUJI KASUI ENGINEERING CO., LTD" y  
"SUMITOMO METAL INDUSTRIES, LTD."

DOMICILIO DEL SOLICITANTE 4-3, Higashigotanda 1-chome, Shinagawa-ku, Tokio (Japón) y en 15, Kitahama 5-chome, Higashi-ku, Osaka-shi, Osaka (Japón).

72 INVENTOR (ES) D. Taizo Senjo y D. Makio Kobayashi, domiciliados, respectivamente en 1858-6, Kisonmachi, Machida-shi, Tokyo (Japón) y 5-6 Hirakusa 1-chome, Toyonaka-shi, Osaka (Japón).

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE  
D. MANUEL DIAS VELASCO

POOR  
QUALITY

- La presente invención se refiere a un procedimiento de depuración de gases de escape de tipo húmedo, para eliminar óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) que contienen monóxido de nitrógeno ( $\text{NO}$ ) y dióxido de nitrógeno ( $\text{NO}_2$ ) de los gases de escape que contienen los óxidos de nitrógeno, tales como gases de escape de combustión, gases de escape procedentes de plantas de disolución y decapado de metales, gases de escape de diversos procesos químicos y otros gases de escape industriales. De manera más específica, la presente invención se refiere a un procedimiento de tipo húmedo para eliminar óxidos de nitrógeno de tales gases de escape oxidando monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ) en dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) y/o trióxido de dinitrógeno ( $\text{N}_2\text{O}_3$ ), primero, y después depurando los gases de escape con una suspensión depuradora acuosa que contiene el sulfito de metal alcalino-térreo en una columna de depuración.

- La presente invención se refiere también a un procedimiento de depuración de gas de escape para eliminar simultáneamente los óxidos de azufre ( $\text{SO}_x$ ) y óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) de los gases de escape de combustión que contienen los mismos, tales como los gases de combustión de una caldera, de un horno de calentamiento, de un horno de sinterización, de un horno de tostación, de un convertidor, de un horno de fundición, de un incinerador o similar.

- Los procedimientos convencionales para la eliminación de óxidos de nitrógeno de gases de escape son de tres tipos principales: (a), un procedimiento de reducción que reduce el  $\text{NO}_x$  en el gas a nitrógeno ( $\text{N}_2$ ) con un catalizador y un combustible reductor; (b), un procedimiento de adsorción que adsorbe  $\text{NO}_x$  del gas con un adsorbente tal como carbón activado; y (c), un procedimiento de absorción

que depura el  $\text{NO}_x$  del gas con un absorbente líquido adecuado. De estos procedimientos, se han utilizado ampliamente los de absorción, en los que los gases de escape a tratar son depurados con absorbentes líquidos tales como agua, -

5. una solución acuosa de amonio, una solución acuosa de hidróxido de sodio (NaOH), una solución acuosa de  $\text{NaClO}_x$  - ( $x = 1, 2$  ó  $3$ ), una solución acuosa de sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4$ ) o similar, en una columna de pulverización, una columna cargada o los otros diversos depuradores.

10. Sin embargo, no se conoce un procedimiento para eliminar el  $\text{NO}_x$  de los gases de escape que lo contienen - con el sulfito de metal alcalino-térreo, por ejemplo, sulfito de calcio, en un alto porcentaje de desnitrógenación.

15. Son conocidos en la técnica diversos procedimientos para eliminar el  $\text{SO}_x$  y/o el  $\text{NO}_x$  de los gases de escape. Los presentes inventores también han desarrollado procedimientos para eliminar simultáneamente  $\text{NO}_x$  y  $\text{SO}_x$  de los gases de escape utilizando una solución acuosa depuradora del carbonato (o hidróxido) y sulfito de metales alcalinos o amonio, tales como los descritos en la Patente Japonesa -

20. N° de Publicación 50-27763(1975).

Sin embargo, tampoco se conoce un procedimiento - para separar simultáneamente  $\text{SO}_x$  y  $\text{NO}_x$  de los gases de escape que los contienen con el carbonato (o hidróxido) y el -

25. sulfito, de metal alcalino-térreo, a una alta velocidad de desnitrógenación y desulfurización.

De conformidad con ello, un objeto de la presente invención es el de aportar un procedimiento para la eliminación de  $\text{NO}_x$  de los gases de escape, con un alto porcentaje

30. de desnitrógenación, utilizando el sulfito de los metales - alcalino-térreos, en especial el sulfito de calcio existente

a bajo costo en el mercado .

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para eliminar simultáneamente  $SO_x$  y  $NO_x$  de los gases de escape de combustión, con un alto grado de desnitrógenación y desulfuración, utilizando el carbonato o hidróxido y el sulfito de metales alcalino-térreos en una sola columna de depuración.

5.

En la descripción que a continuación se hace de la invención se pondrán de manifiesto otros objetivos y ventajas de la misma.

10.

De conformidad con la presente invención se aporta un procedimiento para eliminar óxidos de nitrógeno que incluyen monóxido de nitrógeno y dióxido de nitrógeno de los gases de escape que lo contienen, constituido por las etapas de:

15.

(a) oxidación del monóxido de nitrógeno en dióxido de nitrógeno, trióxido de dinitrógeno o una mezcla de los mismos añadiendo un agente oxidante al gas de escape; y, a continuación,

20.

(b) poner en contacto, en una columna depuradora el gas con una suspensión acuosa de depuración dotada de un pH no inferior a 4,5 y conteniendo (i) el sulfito de por lo menos un metal alcalino-térreo, (ii) tiourea o tiosulfato de metales alcalinos, metales alcalino-térreos y amonio o una mezcla de los mismos y (iii) ion de cobre o ion de hierro o una mezcla de ellos.

25.

De acuerdo con el ejemplo preferente de realización del presente procedimiento para eliminar  $NO_x$  de los gases de escape, por lo menos una parte de dicha suspensión acuosa de depuración es sometida a un proceso de separación sólido-líquido para separar el sulfato de metales alcalino-térreos,

30.

que se produce en la suspensión de depuración, mediante la reacción de los óxidos de nitrógeno con el sulfito de metales alcalino-térreos, y el líquido resultante se hace circular en la columna de depuración como suspensión depuradora.

5.

De conformidad con la presente invención, también se aporta un procedimiento para eliminar simultáneamente - óxidos de azufre y óxidos de nitrógeno de los gases de escape que los contienen, constituido por las etapas de:

10.

(a) Oxidar el monóxido de nitrógeno contenido en los óxidos de nitrógeno en dióxido de nitrógeno, trióxido de dinitrógeno o una mezcla de los mismos mediante la adición de un agente oxidante al gas de escape; y, a continuación.

15.

(b) poner en contacto, en una columna depuradora, el gas con una suspensión acuosa depuradora dotada de un pH no inferior a 4,5 y conteniendo (i) el hidróxido o el carbonato o una mezcla de los mismos, de por lo menos un metal alcalino-térreo y el sulfito de por lo menos un metal alcalino-térreo, (ii) tiourea o tiosulfato de metales alcalinos, metales alcalino-térreos y amonio o mezclas de los mismos y (iii) ion de cobre o ion de hierro o una mezcla de los mismos.

20.

De acuerdo con el ejemplo preferente de realización del presente procedimiento para eliminar simultáneamente  $SO_x$  y  $NO_x$  de los gases de escape de combustión, por lo menos una parte de dicha suspensión acuosa de depuración se somete a un proceso de separación sólido-líquido para separar el sulfato de los metales alcalino-térreos que se produce, en la suspensión depuradora, mediante la reacción de óxidos de nitrógeno con el sulfito de metales alcalino-térreos, y se hace

25.

30.

circular el líquido resultante en la columna de depuración como suspensión depuradora.

5. Con anterioridad, el porcentaje de desnitrificación, cuando se usa el sulfito de metal alcalino-térreo como agente depurador del gas, era extraordinariamente bajo y en general, por ejemplo, era de aproximadamente un 20% en el caso del sulfito de calcio. Por lo tanto, con el fin de aumentar el porcentaje de desnitrificación, en el caso en que se utilice el sulfito de metales alcalino-térreos como agente depurador, el procedimiento para eliminar  $\text{NO}_x$  de los gases de escape utilizando el sulfito de metales -térreos alcalinos fue estudiado y desarrollado detenidamente por los presentes inventores. Como resultado de ello, se descubrió que utilizando una suspensión acuosa depuradora que contenga tiourea y/o tiosulfato, e ion de cobre y/o ion de hierro, además del sulfito de metales alcalino-térreos, el  $\text{NO}_x$  se puede eliminar de los gases de escape con un porcentaje de desnitrificación del 85% o más.
- 10.
- 15.

20. Aunque el porcentaje de desnitrificación aumenta cuando el gas de escape que contiene óxidos de nitrógeno es depurado con una suspensión acuosa depuradora que contiene tiourea o tiosulfato además del sulfito de metales alcalino-térreos, todavía no es adecuado para uso práctico. Por ejemplo, en el caso en que se utilice una suspensión acuosa depuradora que contenga sulfito de calcio y tiourea o tiosulfato, el porcentaje de desnitrificación es aproximadamente del 50%. Además, cuando se introduce ion de cobre o ion de hierro en una suspensión acuosa depuradora del sulfito de metales alcalino-térreos, el porcentaje de desnitrificación aumenta en comparación con la suspensión de depuración que no contiene ion de cobre o de hierro, pero todavía sigue -
- 25.
- 30.

teniendo un nivel bajo. Por ejemplo, en el caso de que se utilice una suspensión acuosa depuradora que contenga sulfito de calcio e ion de cobre o ion de hierro, como agente depurador, el porcentaje de desnitrificación es de aproximadamente el 40%.

5.

Contrariamente a lo anterior, en el caso en que se utilice una suspensión acuosa de depuración que contenga tiourea o tiosulfato, e ion de cobre o ion de hierro, además del sulfito de metales alcalino-térreos para eliminar

10.

óxidos de nitrógeno de los gases de escape, se puede obtener un porcentaje de desnitrificación notablemente alto. -

Por ejemplo, en el caso de que se depure gas de escape conteniendo óxidos de nitrógeno con una suspensión acuosa depuradora que contenga sulfito de calcio, tiourea e ion de

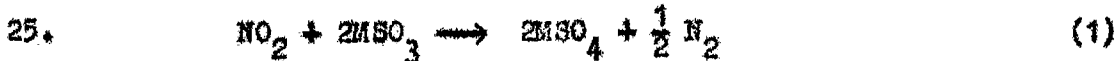
15.

cobre, el  $\text{NO}_x$  se puede eliminar del gas de escape con un porcentaje de desnitrificación del 90% o más. Es decir, se ha descubierto que cuando se incorpora una combinación de tiourea o tiosulfato e ion de cobre o ion de hierro a una suspensión acuosa de depuración del sulfito de metales

20.

alcalino-térreos, estos aditivos muestran un efecto catalítico con respecto a la reacción de desnitrificación.

La reacción principal para eliminar óxidos de nitrógeno en el presente procedimiento se representa por medio de las siguientes ecuaciones (1) y (2):



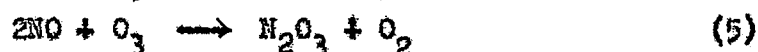
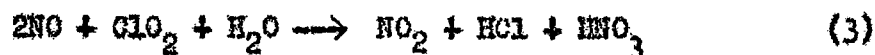
en las que M representa metales alcalino-térreos tales como calcio, magnesio y similares.

30.

De este modo, se añade primero un agente oxidante, tal como dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2$ ) u ozono ( $\text{O}_3$ ), al gas de escape que contiene  $\text{NO}$ , por ejemplo, en la tubería de alimen-

tación o conducto a través del cual se introduce el gas de escape en un depurador, para oxidar el monóxido de nitrógeno (NO) en dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>) y/o trióxido de dinitrógeno (N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Estas reacciones de oxidación son las siguientes:

5.



10.

En el ejemplo preferente de realización del presente procedimiento, la relación molar de ClO<sub>2</sub> a NO se controla de manera que sea esencialmente de 0,5 y que la de O<sub>3</sub> a NO sea esencialmente de entre 0,5 y 1,0.

15.

Entonces, el NO<sub>2</sub> y/o N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> así oxidados y contenidos originalmente en el gas de escape son después depurados con una suspensión acuosa de depuración que contiene el sulfito de los metales alcalino-terreos y tiorrea y/o tiosulfatos, e ion de cobre y/o ion de hierro, en el depurador.

20.

El depurador utilizado en el presente procedimiento puede ser cualquier depurador o absorbedor convencionales usados hasta ahora para los procesos de depuración o absorción de gas, pero preferimos utilizar una columna de placa Moredana (es decir, una placa perforada o una placa de rejilla sin rebosadero ni tubo de descenso, con una gran relación de espacio libre tal como 0.300.60) bajo la zona de ondulación descrita en la Patente norteamericana nº 3.892.837, expedida el 1 de julio de 1.975.

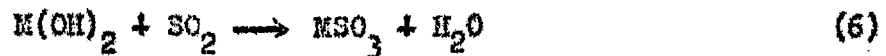
25.

El presente proceso de desnitrificación se puede aplicar a gases de escape que contengan tanto SO<sub>x</sub> como NO<sub>x</sub>, tales como los gases de escape de la combustión, así como al gas de escape que contenga NO<sub>x</sub> sólo.

30.

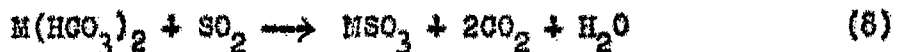
Además, la reacción para eliminar óxidos de azu-

fre del gas de escape en el presente procedimiento simultáneo de desulfurización y desnitrógenación está representado por las siguientes ecuaciones, (6) y (7):



donde M representa lo mismo que se define anteriormente.

De este modo, el dióxido de azufre ( $SO_2$ ) contenido en el gas de escape es absorbido en una suspensión acuosa de depuración, como el sulfito de metales alcalino-térreos, -  
 10. depurando el gas en el depurador, con la suspensión acuosa de depuración que contiene el hidróxido o el carbonato de metales alcalino-térreos junto con el agente de desnitrógenación. Efectivamente, como se disuelve en la suspensión de depuración una gran cantidad de dióxido de carbono ( $CO_2$ ) contenido, por ejemplo, en un gas de escape de combustión, dicho hidróxido o carbonato se convierte en el bicarbonato de metales alcalino-térreos por la reacción con el  $CO_2$  disuelto.  
 15. Por lo tanto, el  $SO_2$  contenido en el gas de escape es depurado principalmente con el bicarbonato de metales alcalino-  
 20. -térreos, como se muestra en la reacción siguiente (8).



Además, el sulfito resultante de los metales alcalino-térreos ( $MSO_3$ ) en las reacciones de desulfurización (6), (7) y (8) puede ser utilizado directamente como agente reductor para reducir el  $NO_2$  y/o  $N_2O_3$  a  $N_2$ , según se establece en las ecuaciones (1) y (2). En el caso de que un gas de escape que contenga una cantidad relativamente grande de  $SO_x$  en comparación con el  $NO_x$  se someta al proceso de desulfurización y desnitrógenación simultáneas de la presente -  
 25. invención, existe la ventaja de que no hay necesidad del sulfito adicional.  
 30.

Los tiosulfatos empleados en el presente procedimiento incluyen, por ejemplo, tiosulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ), tiosulfato de potasio ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ), tiosulfato de calcio ( $\text{CaS}_2\text{O}_3$ ), tiosulfato de magnesio ( $\text{MgS}_2\text{O}_3$ ), tiosulfato de amonio - -  
 5. ( $\text{NH}_4$ ) $_2$  $\text{S}_2\text{O}_3$ ) y similares.

El ion de cobre y/o ion de hierro empleados en el presente procedimiento puede ser incorporado a la suspensión de depuración en forma de, por ejemplo, sulfato cuproso, sulfato cúprico, cloruro cuproso, cloruro cúprico,  
 10. sulfato ferroso, sulfato férrico, cloruro ferroso, cloruro férrico y similares, o los compuestos de quelato compuestos

complejos de cobre o hierro. El agente quelante que se utiliza en el presente procedimiento incluye cualquiera de los agentes quelantes convencionales tales como, por ejemplo,  
 15. ácido tetracético de etileno diamina (EDTA)  $\text{[(CH}_2\text{)}_2\text{N}_2 - (\text{CH}_2\text{COOH})_4]$ , ácido cítrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ), ácido tartárico - -  
 ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ ), ácido glucónico ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$ ) y similares. El compuesto complejo de cobre o hierro incluye, por ejemplo, complejo de cupro-amonio  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , complejo ferrociano  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$   
 20. y similares.

El presente procedimiento para eliminar  $\text{NO}_x$ , o  $\text{NO}_x$  y  $\text{SO}_x$  de los gases de escape, el pH de la suspensión acuosa de depuración no es inferior a 4,5 y preferentemente es del orden de 5 a 9. Cuando el pH de la suspensión de depuración es inferior a 4,5, el porcentaje de desnitrificación y el de desulfurización disminuye de manera no deseable porque el ion bisulfito se forma notablemente en una relación de equilibrio entre el ion sulfito y el ion bisulfito. Cuando el pH de la suspensión de depuración es superior a 9, se -  
 25. consume abundantemente una gran cantidad de compuestos alcalinos de la suspensión de depuración al neutralizar el  
 30.

CO<sub>2</sub> contenido en los gases de escape;

- En el presente procedimiento para eliminar el NO<sub>x</sub>, o NO<sub>2</sub> y SO<sub>x</sub> de los gases de escape, el contenido de sulfito de la suspensión de depuración no es inferior a 0,005 mol/litro, y con preferencia 0,01 mol/litro o más, sobre la base del volumen total de la suspensión. Cuando el contenido del sulfito es inferior a 0,005 mol/litro, el porcentaje de desnitrificación disminuye en tal grado que ya no es aceptable para uso práctico.
- 5.
- En el presente procedimiento para eliminar NO<sub>x</sub>, o NO<sub>x</sub> y SO<sub>x</sub> de los gases de escape, el contenido de la tiourea o el tiosulfato contenido en la suspensión de depuración no es inferior a 0,03 mol/litro, y preferentemente es del orden de 0,05 a 0,4 mol/litro, sobre la base del volumen total de la suspensión. Cuando el contenido de la tiourea o el tiosulfato es inferior a 0,03 mol/litro, el porcentaje de desnitrificación disminuye de manera indeseable. Aunque el contenido de tiourea o de tiosulfato sea superior a 0,4 mol/litro, el efecto de desnitrificación se satura de manera considerable, por lo que no resulta económico.
- 10.
- 15.
- 20.
- El contenido del ion cobre o del ion hierro contenido en la solución de depuración empleada en el presente procedimiento no es inferior a 0,003 mol/litro y, preferentemente es del orden de 0,01 a 0,04 mol/litro, sobre la base del volumen total de la suspensión. Cuando el contenido del ion de cobre o del ion de hierro es menor de 0,003 mol/litro, el porcentaje de desnitrificación disminuye en tal grado que no es adecuado para uso práctico. Por el contrario, cuando el contenido del ion de cobre o del ion de hierro es superior a 0,04 mol/litro, el efecto de desnitrificación no aumenta sustancialmente y, por lo tanto, no es económico
- 25.
- 30.

para uso práctico.

En el ejemplo preferente de realización del presente procedimiento: para eliminar  $\text{NO}_x$  o  $\text{NO}_x$  y  $\text{SO}_x$  de los gases de escape, la suspensión acuosa de depuración se hace circular en el depurador. Por esta razón, por lo menos una parte de la suspensión depuradora en circulación se extrae del sistema de depuración y, a continuación, se somete a un tratamiento de separación de sólido-líquido. De este modo, se separa de la suspensión un sólido que contiene principalmente el sulfato de los metales alcalino-terreos ( $\text{MSO}_4$ ) formado en las ecuaciones (1) y (2) y el líquido resultante es realimentado al sistema de depuración. La separación sólido-líquido de la suspensión depuradora se puede llevar a cabo con facilidad utilizando cualquier técnica convencional para separar el sólido de la suspensión, tal como, por ejemplo, un filtro, un separador centrífugo, un separador de sedimentación y similares.

La presente invención se ilustra aún más por medio de los siguientes ejemplos, aunque sin que éstos signifiquen limitación alguna de la misma.

#### Ejemplo 1

Se realizaron pruebas de absorción de gas haciendo burbujear aire que contenía 200 ppm por volumen de gas  $\text{NO}_2$  en una suspensión acuosa de absorción que contenía 0,03 mol/litro de sulfito de calcio y diversas suspensiones acuosas de absorción que contenían además tiourea compuesta o  $\text{EDTA-Cu}^{2+}$ , o tiourea y compuesto  $\text{EDTA-Cu}^{2+}$ . En las pruebas se burbujearon 10 litros/minuto del aire que contenía 200 ppm de gas  $\text{NO}_2$  en botellas de absorción que contenían 500 ml de las suspensiones de absorción.

El porcentaje de desnitrificación se obtuvo determinando las concentraciones de gas  $\text{NO}_2$  en la entrada y la

salida de la botella de absorción por medio del analizador de óxidos de nitrógeno del tipo de luminiscencia química. Los resultados, que muestran los efectos típicos de la adición de tiourea y compuesto EDTA-Cu<sup>2+</sup>, se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1

5.	Serie Nº.	Contenido de suspensión acuosa de absorción - (mol/litro)	pH de la suspen- sión acuosa de absorción.	Porcentaje de desnitrogena- ción (%).
	1	CaSO <sub>3</sub> 0,03	6,7	20
	2	CaSO <sub>3</sub> 0,03 tiourea 0,10	6,7	45
10.	3	CaSO <sub>3</sub> 0,03 EDTA-Cu <sup>2+</sup> 0,02	6,7	44
	4	CaSO <sub>3</sub> 0,03 tiourea <sub>2+</sub> 0,10 EDTA-Cu 0,02	6,7	92
	5	CaSO <sub>3</sub> 0,03 tiourea <sub>2+</sub> 0,20 EDTA-Cu <sup>2+</sup> 0,03	5,4	91
15.	6	CaSO <sub>3</sub> 0,03 tiourea <sub>2+</sub> 0,20 EDTA-Cu <sup>2+</sup> 0,04	5,5	92
	7	CaSO <sub>3</sub> 0,03 tiourea 0,15 EDTA-Cu <sup>2+</sup> 0,04	8,0	91
20.	8	CaSO <sub>3</sub> 0,03 tiourea 0,15 EDTA-Cu <sup>2+</sup> 0,03	8,0	90

Ejemplo 2

Las pruebas de absorción de gas fueron realizadas burbujeando aire que contenía aproximadamente 200 ppm en volumen de gas NO<sub>2</sub> en una suspensión acuosa de absorción que contenía 0,05 mol/litro de sulfito de calcio y diversas suspensiones acuosas absorbentes que contenían además tiourea o tiosulfato de sodio e ion de cobre o ion de hierro. En las pruebas se burbujearon 10 litros/minuto de aire que contenía NO<sub>2</sub> gas en botellas de absorción que contenían 500 ml de las

suspensiones de absorción.

- El porcentaje de desnitrógenación se determinó - midiendo las concentraciones de la entrada y la salida del gas de la botella de absorción por medio del analizador de óxidos de nitrógeno del tipo de luminiscencia química. Los resultados se muestran en la Tabla 2, en la cual se deducirán perfectamente los efectos típicos de la adición de tiourea o tiosulfato de sodio e ion de cobre o ion de hierro.

Tabla 2

10.	Serie	Contenido de suspensión acuosa de absorción - (mol/litro)	pH de la suspensión acuosa	Contenido de NO <sub>2</sub> en el aire burbujeado (ppm)	Porcentaje de desnitrógenación (%)
	1	CaSO <sub>3</sub> 0,05	6,5	195	20
	2	CaSO <sub>3</sub> 0,05 tiourea 0,15	6,5	197	47
15.	3	CaSO <sub>3</sub> 0,05 CuCl 0,035	6,5	202	42
	4	CaSO <sub>3</sub> 0,05 tiourea 0,15 CuCl 0,035	6,5	200	94
	5	CaSO <sub>3</sub> 0,05 tiourea 0,15 FeCl <sub>2</sub> 0,035	6,5	205	85
20.	6	CaSO <sub>3</sub> 0,05 Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,15 CuCl 0,035	6,5	203	92
	7	CaSO <sub>3</sub> 0,05 Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,15 FeCl <sub>2</sub> 0,035	6,5	198	86
25.	8	CaSO <sub>3</sub> 0,05 tiourea 0,07 Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,07 CuCl 0,035	6,5	203	92
	9	CaSO <sub>3</sub> 0,05 tiourea 0,15 CuCl 0,02 FeCl <sub>2</sub> 0,02	6,5	200	95
30.					

Ejemplo 3

- Se realizaron pruebas de absorción de gas burbujeando aire que contenía aproximadamente 200 ppm por volumen de gas  $\text{NO}_2$  en una suspensión acuosa de absorción que contenía 0,18 mol/litro de sulfito de calcio y diversas suspensiones acuosas de absorción que contenían además tiourea o compuesto EDTA- $\text{Cu}^{2+}$  o tiourea y compuesto EDTA- $\text{Cu}^{2+}$ . En las pruebas se burbujearon 10 litros /minuto del aire que contenía gas  $\text{NO}_2$  en botellas de absorción que contenían 500 ml de las suspensiones de absorción.

- El porcentaje de desnitrógenación fue determinado midiendo las concentraciones del gas de entrada y de salida de la botella de absorción por medio del analizador de óxidos de nitrógeno del tipo de luminiscencia química. Los resultados se muestran en la Tabla 3 en la cual se comprenden claramente los efectos típicos de la adición de tiourea y EDTA- $\text{Cu}^{2+}$ .

Tabla 3

Serie Nº	Contenido de la suspensión acuosa de absorción (mol/litro)	pH de la suspen- sión acuosa de absorción	Porcentaje de desni- trogenación (%).
1	$\text{CaSO}_3$ 0,18	6,7	23
5. 2	$\text{CaSO}_3$ 0,18 tiorrea 0,13	6,7	47
3	$\text{CaSO}_3$ 0,18 EDTA-Cu <sup>2+</sup> 0,02	6,7	46
4	$\text{CaSO}_3$ 0,18 tiorrea 0,13 EDTA-Cu <sup>2+</sup> 0,02	6,7	93
10. 5	$\text{CaSO}_3$ 0,18 tiorrea 0,20 EDTA-Cu <sup>2+</sup> 0,03	5,4	92
6	$\text{CaSO}_3$ 0,18 tiorrea 0,26 EDTA-Cu <sup>2+</sup> 0,04	5,4	93
15. 7	$\text{CaSO}_3$ 0,18 tiorrea 0,26 EDTA-Cu <sup>2+</sup> 0,04	8,0	92
8	$\text{CaSO}_3$ 0,18 tiorrea 0,20 EDTA-Cu <sup>2+</sup> 0,03	8,0	91

Ejemplo 4

20. Las pruebas de absorción de gas se realizaron bur-  
bujando aire que contenía aproximadamente 200 ppm por volu-  
men de gas  $\text{NO}_2$  en una suspensión acuosa de absorción que -  
contenía 0,37 mol/litro de sulfito de calcio y diversas -  
suspensiones acuosas de absorción que contenían además tior-  
25. rea o tiosulfato de sodio, y el compuesto de quelato EDTA de  
cobre o hierro. En las pruebas se burbujearon 10 litros/mi-  
nuto del aire que contenía gas  $\text{NO}_2$  en las botellas de absor-  
ción que contenían 500 ml de las suspensiones absorbentes

30. El porcentaje de desnitrogenación se determinó mi-  
diendo las concentraciones del gas de entrada y de salida de  
la botella de absorción por medio del analizador de óxidos

de nitrógeno de tipo de luminiscencia química. Los resultados se muestran en la Tabla 4 de la que se desprenden claramente los efectos típicos de la adición de tiourea o tiosulfato de sodio y del compuesto de quelato EDTA de cobre o hierro.

5.

Tabla 4

Serie Nº	Contenido de suspensión acuosa de absorción (mol/litro)	pH de la suspensión acuosa	Contenido de NO <sub>2</sub> en el aire bur- bujado (ppm)	Porcenta- je de des- nitrogena- ción (%)
1	CaSO <sub>3</sub> 0,37	6,5	195	23
10. 2.	CaSO <sub>3</sub> 0,37 tiourea 0,15	6,5	197	48
3	CaSO <sub>3</sub> 0,37 EDTA-Cu <sup>2+</sup> 0,035	6,5	200	46
4	CaSO <sub>3</sub> 0,37 tiourea 0,15 EDTA-Cu <sup>2+</sup> 0,035	6,5	198	94
15. 5	CaSO <sub>3</sub> 0,37 tiourea 0,15 EDTA-Fe <sup>2+</sup> 0,035	6,5	198	86
6	CaSO <sub>3</sub> 0,37 Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,15 EDTA-Cu <sup>2+</sup> 0,035	6,5	200	90
20. 7	CaSO <sub>3</sub> 0,37 Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,15 EDTA-Fe <sup>2+</sup> 0,035	6,5	197	85
8	CaSO <sub>3</sub> 0,37 tiourea 0,07 Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,07 EDTA-Cu <sup>2+</sup> 0,035	6,5	200	92
25. 9	CaSO <sub>3</sub> 0,37 tiourea 0,15 EDTA-Cu <sup>2+</sup> 0,02 EDTA-Fe <sup>2+</sup> 0,02	6,5	198	95

Ejemplo 5

10.000 Nm<sup>3</sup>/hora de gas de escape de una planta de decapado de metal que contenía 250 ppm por volumen de NO y 100 ppm por volumen de NO<sub>2</sub>, se desnitrógenaron de con-

30.

formidad con el presente procedimiento. Se añadieron continuamente 130 ppm por volumen de gas  $\text{ClO}_2$  al gas de escape en un conducto de alimentación a través del cual se introdujo el gas en un depurador, con lo que el  $\text{NO}$  contenido en el gas se convirtió en  $\text{NO}_2$ . A continuación el gas de escape fue introducido continuamente en el fondo de una columna depuradora formada por tres placas Moredana (una placa perforada sin rebosadero ni tubo descendente) con una relación de espacio libre (área de abertura de placa/área de sección transversal de columna) de 0,38 donde el gas de escape fue llevado a un contacto a contracorriente con una suspensión acuosa depuradora en circulación dotada de la composición que se da a continuación, bajo las siguientes condiciones.

15. Velocidad superficial del gas en la columna 5 m/seg.  
 Relación líquido-gas (L/G) en la columna 4  
 pH de la suspensión depuradora 6,2

Composición de la suspensión de depuración en circulación (mol/litro)

20.  $\text{CaSO}_3$  0,05  
 $\text{CaSO}_4$  0,5  
 EDTA- $\text{Fe}^{2+}$  0,03  
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,15

25. El contenido de  $\text{NO}_x$  en el gas de salida de la columna depuradora Moredana era de 20 ppm o menos.

30. Contrariamente a esto, cuando se repitió una prueba de depuración del gas de escape citado, utilizando el mismo procedimiento anterior con la excepción de que no se incorporó a la suspensión el compuesto EDTA- $\text{Fe}^{2+}$  ni  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , el contenido  $\text{NO}_x$  del gas de escape de la columna depuradora Moredana era de 180 ppm.

En la anterior prueba de depuración de gas de la presente invención, la cantidad de relleno de sulfito de calcio ( $\text{CaSO}_3$ ) fue de 30 Kg/hora.

5. La suspensión depuradora en circulación fué extraída continuamente del sistema a razón de 85 litros/hora y, a continuación, se filtró utilizando una prensa filtro. El sulfato de calcio sólido fue separado y el filtrado resultante fue recirculado a un tanque circulante de la suspensión depuradora.

10. El sulfito de calcio contenido en el sólido separador se oxidó a sulfato de calcio y se recuperó. La cantidad de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  obtenida de esta manera fue de 43 kg/hora.

#### Ejemplo 6

15. 10.000  $\text{Nm}^3$ /hora del gas de escape procedente de una planta industrial, que contenía 250 ppm por volumen de NO y 100 ppm por volumen de  $\text{NO}_2$ , se desnitrógenaron de conformidad con el presente proceso. Se añadieron continuamente 260 ppm por volumen de gas  $\text{O}_3$  al gas de escape,

20. en un conducto de alimentación a través del cual el gas fue introducido en una depuradora, con lo que el NO contenido en el gas fue convertido en  $\text{NO}_2$ . A continuación, el gas de escape fue introducido continuamente al fondo de una columna depuradora que comprendía tres placas Moredana (una placa perforada sin rebosadero ni tubo descendente) con una relación de espacio libre de 0,38, donde el gas de escape fue puesto en contacto a contracorriente con una suspensión acuosa circulante de depuración cuya composición se da a continuación y bajo las siguientes condiciones.

25.

30.

Velocidad superficial del gas en la columna 5 m/seg.

Relación líquido-gas (L/G) en la columna 4  
 pH de la suspensión depuradora 6,2  
 Composición de la suspensión depuradora en  
 circulación (mol/litro)

5.	$\text{CaSO}_3$	0,05
	$\text{CaSO}_4$	0,5
	EDTA- $\text{Cu}^{2+}$	0,03
	tiourea	0,15

El contenido de  $\text{NO}_x$  del gas de salida de la columna depuradora Moredana fue de 16 ppm o menos.

10. La cantidad de relleno de sulfito de calcio ( $\text{CaSO}_3$ ) fue de 36 kg/h.

15. La suspensión depuradora en circulación fue extraída continuamente del sistema a razón de 100 litros/hora y, a continuación, se filtro utilizando una prensa filtro. El sulfato de calcio sólido fue separado y el filtrado resultante fue recirculado a un tanque de circulación de la suspensión depuradora.

20. El sulfito de calcio contenido en el sólido separado se oxidó a sulfato de calcio ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) y se recuperó. La cantidad de ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) obtenida de esta manera fue de 52 kg/hora.

#### Ejemplo 7

25. 10.000  $\text{Nm}^3$ /hora de gas de escape procedente de una planta de decapado de metal que contenía 250 ppm por volumen de NO y 100 ppm por volumen de  $\text{NO}_2$ , fueron desnitrogenados de conformidad con el presente proceso. Se añadieron continuamente 130 ppm por volumen de gas  $\text{ClO}_2$  al gas de escape, en un conducto de alimentación a través del cual el gas fue introducido en un depurador, con lo que el NO contenido en el gas fue convertido en  $\text{NO}_2$ . A continuación, el gas de escape fue alimentado de forma continua al fondo de una columna -

30.

depuradora formada por tres placas Moredana (una placa perforada sin rebosadero ni tubo descendente) con una relación de espacio libre de 0,38, donde el gas de escape fue puesto en contacto a contracorriente con una suspensión acuosa - depuradora en circulación cuya composición se da a continuación y bajo las siguientes condiciones:

5.

Velocidad superficial del gas en la columna	5 m/seg.
Relación líquido-gas (L/G) en la columna	4
pH de la suspensión depuradora	6,2

10.

Composición de la suspensión depuradora en circulación (mol/litro)

CaSO <sub>3</sub>	0,5
EDTA-Cu <sup>2+</sup>	0,03
tiourea	0,15

15.

El contenido de NO<sub>x</sub> del gas de salida de la columna depuradora Moredana fue de 15 ppm o menos (porcentaje de desnitrificación 95,7 %).

Contrariamente a esto, cuando se repitió una prueba de depuración del gas de escape anterior utilizando el mismo procedimiento que se ha mencionado, con la excepción de que no se incorporó a la suspensión depuradora el compuesto EDTA-Cu<sup>2+</sup> ni tiourea, el contenido de NO<sub>x</sub> del gas de salida de la columna depuradora Moredana fue de 180 ppm (porcentaje de desnitrificación 48,6%).

20.

25.

Como puede verse por los anteriores resultados, el efecto sinérgico de la tiourea y del ion de cobre con respecto a la desnitrificación es notable en el caso en que se utiliza sulfito de calcio como agente depurador.

#### Ejemplo 8

30.

Se realizaron pruebas de absorción de gas burbujeador de aire que contenía 500 ppm por volumen de gas NO<sub>2</sub> y 1000 ppm

por volumen de gas  $SO_2$  en una suspensión acuosa absorbente que contenía 0,18 mol/litro de sulfito de calcio, 0,2 mol/litro de carbonato de calcio y diversas suspensiones acuosas de absorción que contenían además tiourea o compuesto de quelato EDTA de cobre o una mezcla de ellos. En las pruebas se burbujearon 10 litros/minuto del aire que contenía gas  $NO_2$  en las botellas de absorción que contenían 500 ml. de la suspensión de absorción.

Las concentraciones  $NO_2$  y  $SO_2$  en el gas de entrada y salida de la botella de absorción se midieron por medio del analizador de óxidos de nitrógeno de tipo químico de luminiscencia y un analizador de óxidos de azufre de tipo conductométrico, respectivamente. Los resultados se muestran en la Tabla 5, donde se puede ver que se confirmaron los efectos típicos de la adición de tiourea y del compuesto de quelato EDTA de cobre.

Tabla 5

Serie Nº	Contenido de suspensión acuosa de absorción (Mol/litro)	pH de la suspensión acuosa	Porcentaje de desulfu- rización (%)	Porcentaje de desnitro- genación (%)	
5.	1	CaSO <sub>3</sub> 0,18 CaCO <sub>3</sub> 0,2	6,7	98	23
	2	CaSO <sub>3</sub> 0,18 CaCO <sub>3</sub> 0,2 tiourea 0,13	6,7	98	47
10.	3	CaSO <sub>3</sub> 0,18 CaCO <sub>3</sub> 0,2 EDTA-Cu <sup>2+</sup> 0,02	6,7	98	46
	4	CaSO <sub>3</sub> 0,18 CaCO <sub>3</sub> 0,2 tiourea 0,13 EDTA-Cu <sup>2+</sup> 0,02	6,7	98	93
15.	5	CaSO <sub>3</sub> 0,18 CaCO <sub>3</sub> 0,2 tiourea 0,13 EDTA-Cu <sup>2+</sup> 0,02	5,4	98	92
	6	CaSO <sub>3</sub> 0,18 CaCO <sub>3</sub> 0,2 tiourea 0,2 EDTA-Cu <sup>2+</sup> 0,03	5,4	98	93
20.	7	CaSO <sub>3</sub> 0,18 CaCO <sub>3</sub> 0,2 tiourea 0,26 EDTA-Cu <sup>2+</sup> 0,04	5,4	98	93
	8	CaSO <sub>3</sub> 0,18 CaCO <sub>3</sub> 0,2 tiourea 0,26 EDTA-Cu <sup>2+</sup> 0,04	8,0	98	92
25.	9	CaSO <sub>3</sub> 0,18 CaCO <sub>3</sub> 0,2 tiourea 0,26 EDTA-Cu <sup>2+</sup> 0,03	8,0	98	91

Ejemplo 9

30. Se realizaron pruebas de absorción de gas burbujean-  
do aire que contenía 500 ppm por volumen de gas NO<sub>2</sub> y 1000  
ppm por volumen de gas SO<sub>2</sub> en una suspensión acuosa de absor-

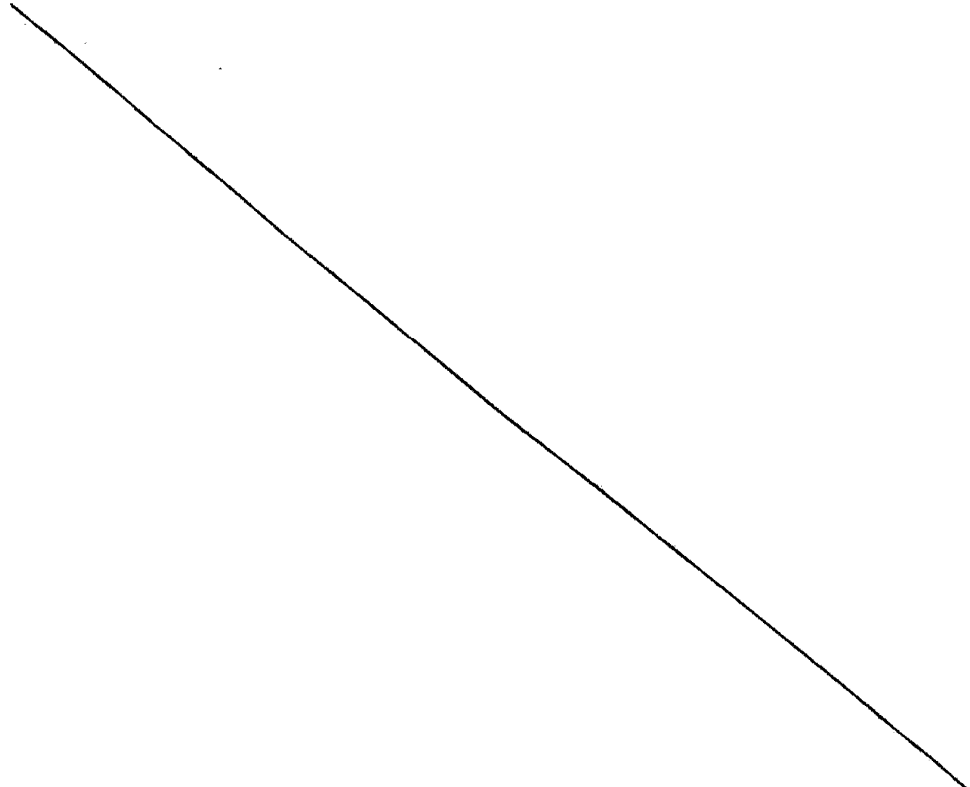
- ción que contenía 0,37 mol/litro de sulfito de calcio, 0,20 mol/litro de carbonato de calcio y diversas suspensiones acuosas de absorción que contenían además tiourea o tiosulfato de sodio e ion de cobre o ion de hierro. En las
5. pruebas, 10 litros/minuto del aire que contenía gas  $\text{NO}_2$  se burbujearon en botellas de absorción que contenían 500 ml de las suspensiones de absorción. Las concentraciones de  $\text{NO}_2$  y  $\text{SO}_2$  del gas de entrada y salida de la botella de absorción se midieron por medio de un analizador de óxidos de nitrógeno de tipo de luminiscencia química y un analizador de óxidos de azufre de tipo conductométrico, respectivamente. Los resultados se muestran en la Tabla 6, donde se puede ver que se confirmaron los efectos típicos de la adición de tiourea o tiosulfato de sodio y el ion de cobre o hierro.
- 10.
- 15.
- 

Tabla 6

Serie Nº	Contenido de suspensión acuosa de absorción (mol/litro)	pH de la sus- pensión acuo- sa de absor- ción	Porcentaje de desul- furación (%)	Porcentaje de desni- trogenación (%)
5.	1 CaSO <sub>3</sub> 0,37	6,5	98	23
	CaCO <sub>3</sub> 0,2			
10.	2 CaSO <sub>3</sub> 0,37	6,5	98	50
	CaCO <sub>3</sub> 0,2			
	tiourea 0,15			
10.	3 CaSO <sub>3</sub> 0,37	6,5	98	47
	CaCO <sub>3</sub> 0,2			
	CuCl <sub>2</sub> 0,035			
15.	4 CaSO <sub>3</sub> 0,37	6,5	98	97
	CaCO <sub>3</sub> 0,2			
	tiourea 0,15			
	CuCl <sub>2</sub> 0,035			
15.	5 CaSO <sub>3</sub> 0,37	6,5	98	87
	CaCO <sub>3</sub> 0,2			
	tiourea 0,15			
	FeCl <sub>2</sub> 0,035			
20.	6 CaSO <sub>3</sub> 0,37	6,5	98	92
	CaCO <sub>3</sub> 0,2			
	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,15			
	CuCl <sub>2</sub> 0,035			
20.	7 CaSO <sub>3</sub> 0,37	6,5	98	88
	CaCO <sub>3</sub> 0,2			
	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,15			
	FeCl <sub>2</sub> 0,035			
25.	8 CaSO <sub>3</sub> 0,37	6,5	98	95
	CaCO <sub>3</sub> 0,2			
	tiourea 0,07			
	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,07			
	CuCl <sub>2</sub> 0,035			
30.	9 CaSO <sub>3</sub> 0,37	6,5	98	98
	CaCO <sub>3</sub> 0,2			
	tiourea 0,15			
	CuCl <sub>2</sub> 0,02			
	FeCl <sub>2</sub> 0,02			

Ejemplo 10

30.

Se trataron 25.000 m<sup>3</sup>/hora de gas de escape de un horno de sinterización que contenía 190 ppm por volumen de

- NO, 10 ppm por volumen de NO<sub>2</sub> y 400 ppm por volumen de SO<sub>2</sub>, de conformidad con la presente invención. Se añadieron continuamente 100 ppm por volumen de gas ClO<sub>2</sub> al gas de escape en un conducto de alimentación a través del cual el gas fue introducido en una depuradora donde el NO contenido en el gas fue convertido en NO<sub>2</sub>. A continuación, el gas de escape fue introducido continuamente en el fondo de una columna depuradora, que contenía cuatro placas Moredana en una relación de espacio, libre de 0,33, en la que el gas de escape fue puesto en contacto a contracorriente con una suspensión acuosa depuradora en circulación cuya composición que se da a continuación y bajo las condiciones siguientes.

	Velocidad superficial del gas en la columna	5 m/seg.
	Relación líquido-gas (L/G) en la columna	4,5
15.	pH de la suspensión depuradora	6,1
	Composición de la suspensión depuradora en circulación (mol/litro)	

	CaSO <sub>3</sub>	0,05
	CaSO <sub>4</sub>	0,5
20.	CaCO <sub>3</sub>	0,2
	SO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0,1
	EDTA-Cu <sup>2+</sup>	0,04

- Los contenidos de SO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub> del gas de salida de la columna depuradora Moredana fueron de 3 pp, o menos y de 15 ppm o menos, respectivamente.

- La cantidad de relleno de carbonato de calcio (CaCO<sub>3</sub>) fue de 50 kg/hora, y no se suministró adicionalmente sulfito de calcio. La suspensión depuradora en circulación fue extraída continuamente del sistema a un régimen de 200 litros/hora y, a continuación, se filtro utilizando una prensa filtro. El sulfato de calcio sólido fue separado

y el filtrado resultante fué recirculado a un tanque de -  
circulación de la suspensión depuradora.

5. El sulfito de calcio contenido en el sólido separado fue oxidado a sulfato de calcio ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) y recuperado. La cantidad de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  así obtenida fue de 61 kg/hora.

#### Ejemplo 11

10. Se trataron 10.000 Nm<sup>3</sup>/hora de gas de escape procedente de una planta industrial, que contenía 250 ppm por volumen de NO, 100 ppm por volumen de NO<sub>2</sub> y 450 ppm por volumen de SO<sub>2</sub>, de conformidad con el presente proceso. Se añadieron continuamente 130 ppm por volumen de gas O<sub>2</sub> al gas de salida en un conducto de alimentación a través del cual el gas fue introducido en un depurador, donde el NO contenido en el gas fue convertido en NO<sub>2</sub>. A continuación, el gas de escape fue introducido continuamente al fondo de una columna depuradora que tenía tres placas Moredana (una placa perforada sin rebosadero ni tubo descendente) con una relación de espacio libre de 0,38, donde el gas de escape fue puesto en contacto a contracorriente con una suspensión acuosa depuradora en circulación dotada de la composición que se da a continuación y bajo las condiciones siguientes.

25. Velocidad superficial del gas en la columna 5 m/seg.  
Relación líquido-gas (L/G) en la columna 4  
pH de la suspensión depuradora 6,2

Composición de la suspensión depuradora en circulación (sol/litro)

30.  $\text{CaCO}_3$  0,5  
 $\text{CaSO}_3$  0,05  
 $\text{CaSO}_4$  0,5  
EDTA-Cu<sup>2+</sup> 0,03  
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,12

Los contenidos de  $\text{SO}_2$  y  $\text{NO}_x$  del gas de salida de la columna depuradora Moredana fueron de 10 ppm o menos y de 18 ppm o menos, respectivamente.

5. Contrariamente a esto, cuando se repitió la prueba de depuración del citado gas de escape, utilizando el mismo procedimiento mencionado con la excepción de que no se incorporaron el compuesto  $\text{EDTA-Cu}^{2+}$  ni el  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  a la suspensión depuradora, los contenidos de  $\text{SO}_2$  y  $\text{NO}_x$  del gas de salida de la columna Moredana depuradora fueron de 10 ppm o menos y 180 ppm, respectivamente.

10. En la anterior prueba depuradora de gas de esta invención, la cantidad de relleno de carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) fué de 22 kg/hora.

15. La suspensión depuradora en circulación fue extraída continuamente del sistema a un régimen de 75 litros/hora y, a continuación, se filtró utilizando una prensa filtro. El sulfato de calcio sólido fue separado y el filtrado resultante se puso de nuevo en circulación a un tanque de circulación de la suspensión depuradora.

20. El sulfato de calcio contenido en el sólido separado se curió a sulfato de calcio y se recuperó. La cantidad de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  obtenida de esta manera fue de 38 kg/hora.

#### Ejemplo 12

25. Se purificaron 10.000  $\text{Nm}^3$ /hora de gas de escape de una planta industrial, que contenía 250 pp, por volumen de NO, 100 ppm por volumen de  $\text{NO}_2$  y 450 ppm por volumen de  $\text{SO}_2$ , de conformidad con el presente proceso. Se añadieron continuamente 130 ppm por volumen de gas  $\text{ClO}_2$  al gas de escape en un conducto de alimentación a través del cual el gas fue introducido en una depuradora donde el NO contenido en el gas se convirtió en  $\text{NO}_2$ . A continuación, el gas de escape fue in-
- 30.

roducido continuamente al fondo de una columna de depuración que tenía tres placas Moredanas (una placa perforada sin rebosadero ni tubo descendente) con una relación de espacio libre de 0,38, donde el gas de escape fué puesto en contacto a contracorriente con una suspensión acuosa depuradora en circulación dotada de la composición que se da a continuación y bajo las siguientes condiciones:

	Velocidad superficial del gas en la columna	5 m/seg.
	Relación líquido-gas (L/G) en la columna	4
10.	pH de la suspensión depuradora	6,2
	Composición de la suspensión depuradora en circulación (mol/litro)	
	CaSO <sub>3</sub>	0,5
	CaCO <sub>3</sub>	0,5
	EDTA-Cu <sup>2+</sup>	0,03
15.	tiourea	0,15

Los contenidos de SO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub> del gas de salida de la columna depuradora Moredana fueron de 10 ppm o menos y de 15 ppm o menos, respectivamente.

Contrariamente a esto, cuando se repitió una prueba de depuración del gas de escape anterior, utilizando el mismo procedimiento mencionado, con la excepción de que no se incorporó el compuesto EDTA-Cu<sup>2+</sup> y la tiourea en la suspensión depuradora, el contenido de SO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub> del gas de salida de la columna depuradora Moredana era de 10 ppm o menos y de 180 ppm, respectivamente.

N O T A

Descrito suficientemente el objeto de la presente Patente de Invención -que se acoge a los derechos de prioridad de las solicitudes de Patente japonesas núms. 53150/75 y 53151/75, depositadas el 6 de mayo de 1.975, y 001200/76, depositada el 7 de enero de 1.976- se declara que lo que - constituye su esencialidad y para lo que se pide la correspondiente protección es lo que se concreta en las siguientes reivindicaciones:

5. 10. 1ª.- Procedimiento de depuración de gases de escape, a fin de eliminar de los mismos los óxidos de nitrógeno, incluido el monóxido de nitrógeno y el dióxido de nitrógeno, caracterizado por que se oxida el monóxido de nitrógeno en dióxido de nitrógeno, trióxido de dinitrógeno o una mezcla de los mismos, añadiendo un agente oxidante al gas de escape y, a continuación, se pone en contacto, en una columna de depuración, el gas con una suspensión acuosa de depuración dotada de un pH no inferior a 4,5 y que contiene (i) el sulfito de por lo menos un metal alcalino térreo, (ii) tiourea o tiosulfato de metales alcalinos, metales alcalino térreos y amonio o mezclas de los mismos y (iii) ion cobre o ion hierro o una mezcla de los mismos.
15. 2ª.- Procedimiento de depuración de gases de escape, según la reivindicación 1ª, caracterizado, además, por que el contenido del sulfito, en la suspensión de depuración, no es inferior a 0,005 mol/litro.
20. 25. 3ª.- Procedimiento de depuración de gases de escape, según la reivindicación 1ª, caracterizado, además por que el contenido de tiourea o de tiosulfato o de las mezclas de los mismos, en la suspensión de depuración, no es inferior a 0,03 mol/litro.
- 30.

5. 4<sup>a</sup>.- Procedimiento de depuración de gases de escape, según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado, además, - por que el contenido de tiouron o de tiosulfato o de las - mezclas de los mismos, en la suspensión de depuración, se encuentra dentro del orden de 0,05 a 0,4 mol/litro.
10. 5<sup>a</sup>.- Procedimiento de depuración de gases de escape, según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado, además, - por que el contenido de ion cobre o de ion hierro o de mez - clas de los mismos, en la suspensión de depuración, no es - inferior a 0,003 mol/litro.
15. 6<sup>a</sup>.- Procedimiento de depuración de gases de escape, según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado, además, por que el contenido de ion cobre o ion hierro o de la mezcla de los mismos, en la suspensión de depuración, está dentro del orden de 0,01 a 0,04 mol/litro.
20. 7<sup>a</sup>.- Procedimiento de depuración de gases de escape, según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado, además, - que por lo menos una parte de dicha suspensión acuosa de de - puración se somete a un proceso de separación sólido-líquido para separar el sulfato de metales alcalino térreos que se produce, en la suspensión de depuración, por la reacción de óxidos de nitrógeno con el sulfito de metales alcalino térreos y el líquido resultante es hecho circular en la columna de depuración como suspensión depuradora.
25. 8<sup>a</sup>.- Procedimiento de depuración de gases de escape, a fin de eliminar simultáneamente de los mismos óxi - dos de azufre y óxidos de nitrógeno, caracterizado por que el monóxido de nitrógeno contenido en los óxidos de nitró - geno se oxida en dióxido de nitrógeno, trióxido de dinitró - geno o una mezcla de los mismos, mediante la adición de un agente oxidante a los gases de escape, y, a continuación,
30. se pone en contacto, en una columna de depuración, el gas

5. con una suspensión acuosa depuradora dotada de un pH no inferior a 4,5 y que contiene (i) el hidróxido o el carbonato o una mezcla de los mismos, de por lo menos un metal alcalino térreo y el sulfito de por lo menos un metal alcalino térreo, (ii) tiourea o tiosulfato de metales alcalinos, metales alcalino térreos y amoníaco o mezclas de los mismos, y (iii) ion cobre o ion hierro o una mezcla de los mismos.

10. 9ª.- Procedimiento de depuración de gases de escape, según la reivindicación 8ª, caracterizado, además, - por que el contenido de sulfito, en la suspensión de depuración, no es inferior a 0,005 mol/litro.

15. 10ª.- Procedimiento de depuración de gases de escape, según la reivindicación 8ª, caracterizado, además, - por que el contenido de tiourea o tiosulfato o de mezclas de los mismos, en la suspensión de depuración, no es inferior a 0,03 mol/litro.

20. 11ª.- Procedimiento de depuración de gases de escape, según la reivindicación 8ª, caracterizado, además, - por que el contenido de tiourea o tiosulfato o de mezcla de los mismos, en la suspensión de depuración, es del orden de 0,05 a 0,4 mol/litro.

25. 12ª.- Procedimiento de depuración de gases de escape, según la reivindicación 8ª, caracterizado, además, - por que el contenido de ion cobre o ion hierro o de mezcla de los mismos, en la suspensión de depuración, no es inferior a 0,003 mol/litro.

30. 13ª.- Procedimiento de depuración de gases de escape, según la reivindicación 1ª, caracterizado, además, - por que el contenido de ion cobre o ion hierro o de mezcla de los mismos, en la suspensión de depuración, es del orden de 0,01 a 0,04 mol/litro.

14ª.- Procedimiento de depuración de gases de escape, según la reivindicación 8ª, caracterizado, además, - por que por lo menos una parte de dicha suspensión acuosa de depuración es sometida a un proceso de separación sólido-líquido para separar el sulfato de metales alcalino térreos que se produce, en la suspensión de depuración, por la reacción de óxido de nitrógeno con el sulfito de metales alcalino térreos y el líquido resultante es hecho circular en la columna de depuración como suspensión depuradora.

5.

10.

15ª.- Procedimiento de depuración de gases de escape;

Todo según se describe y reivindica en la memoria descriptiva que consta de treinta y tres hojas debidamente foliadas y escritas a máquina por una sóla de sus caras.

Madrid, 6 de mayo de 1.976

EL AGENTE:

P. P.

