



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 103 223**

② Número de solicitud: 9400104

⑤ Int. Cl.<sup>6</sup>: B01D 53/94

B01D 53/56

B01J 23/04

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

⑫ Fecha de presentación: **19.01.94**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **01.09.97**

Fecha de concesión: **09.05.98**

⑮ Fecha de anuncio de la concesión: **01.07.98**

⑮ Fecha de publicación del folleto de patente:  
**01.07.98**

⑰ Titular/es: **Universidad de Alicante  
Ctra. San Vicente del Raspeig, s/n  
03690 San Vicente del Raspeig, Alicante, ES**

⑱ Inventor/es: **García García, Avelina;  
Illan Gómez, María José;  
Linares Solano, Angel y  
Salinas Martínez de Leceo, Concepción**

⑳ Agente: **Ungría Goiburu, Bernardo**

⑳ Título: **Compósitos de carbón para la reducción de óxidos de nitrógeno, procedimiento para su preparación y aplicaciones.**

㉑ Resumen:

Compósitos de carbón para la reducción de óxidos de nitrógeno, procedimiento para su preparación y aplicaciones.

El compuesto comprende: 60-80% en peso de carbón mineral, 10-20% en peso de un ácido húmico y 2-5% en peso de un catalizador de potasio.

El procedimiento comprende el mezclado de las tres componentes en las cantidades indicadas, seguido de secado y prensado de la mezcla para obtener piezas con la forma deseada, las cuales se secan a unos 110°C y se pirolizan en atmósfera de N<sub>2</sub> entre 400 y 700°C.

Los compósitos tienen aplicación en la reducción de los óxidos de nitrógeno producidos en los procesos de combustión industriales o en los procesos de combustión de automóviles.

ES 2 103 223 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el artº 37.3.8 LP.

## DESCRIPCION

Compósitos de carbón para la reducción de óxidos de nitrógeno, procedimiento para su preparación y aplicaciones.

### Campo técnico de la invención

La presente invención, se encuadra dentro del campo técnico de los productos destinados a la reducción de los óxidos de nitrógeno producidos en la combustión de los carburantes fósiles (carbón, petróleo, gas natural, fuel-oil) que causan importantes problemas de contaminación medioambiental.

De forma más concreta, la presente invención proporciona un nuevo compósito a base de carbón para la reducción de los óxidos de nitrógeno, que supone grandes ventajas técnicas en el campo.

### Estado de la técnica

Actualmente la combustión de grandes cantidades de carburantes fósiles como el carbón, el petróleo, el gas natural o el fuel-oil es utilizada para cubrir las necesidades energéticas de los países desarrollados. Consecuentemente grandes cantidades de agentes contaminantes son emitidos diariamente en los gases efluentes generados en estos procesos. Entre ellos, cabe destacar, a los óxidos de azufre y de nitrógeno, responsables de la formación de la lluvia ácida y de otros problemas de nuestro entorno. Mientras que la concentración de SO<sub>2</sub> en el medio ambiente va disminuyendo gradualmente, la de óxidos de nitrógeno ha aumentado en gran medida, llegando a alcanzar en Europa valores de emisión de 30-40 Kg. por habitante y año que superan con creces el máximo que los ecosistemas europeos pueden soportar (Blanco J. y Avila P Ingeniería Química, 267, 103,1991).

Los óxidos de nitrógeno que intervienen en problemas de polución medioambiental son el NO y el NO<sub>2</sub>, (denominados genéricamente NO<sub>x</sub>), debido a la gran capacidad mutua de transformación en presencia de aire. De estos óxidos el NO es el principal componente, ya que constituye el 90 % de la mayoría de las emisiones de los sistemas de combustión. Estos provienen fundamentalmente de dos tipos de fuentes generales:

- de grandes instalaciones de combustión, como centrales térmicas (con un 33 % aproximado de las emisiones globales)
- de fuentes de combustión móviles, es decir, cualquier transporte que se sirva de motor, (49 % de las emisiones globales).

El resto, poco importante comparativamente, se debe a pérdidas en procesos industriales.

En cuanto a la toxicidad de los óxidos de nitrógeno cabe destacar que el NO<sub>2</sub> es cuatro veces más nocivo que el NO y es el precursor de los ácidos nítrico y nítrico, que contribuyen sustancialmente a la lluvia ácida. Por otra parte, la elevada toxicidad de estos óxidos se ve incrementada cuando en el aire existen además trazas de hidrocarburos pues, sometidos a las radiaciones solares, provocan la formación del "smog fotoquímico".

Con frecuencia es posible observar en áreas urbanas e industrializadas de Europa que las concentraciones de NO<sub>2</sub> superan los valores de 50 ppb

que ya causan molestias respiratorias en los seres humanos (Bosch H y Janssen F., Catalysis Today, 2, 375, 1988). Como consecuencia del efecto nocivo de los óxidos de nitrógeno y de la lluvia ácida, la normativa comunitaria se está volviendo muy exigente con estas emisiones producidas en las grandes instalaciones de combustión. El objetivo en las centrales existentes es reducir un 10 % de emisiones para 1993 y un 30 % para 1998, tomando como base referencial la emisión producida en 1980. En el caso de España esta normativa, supondría reducir las 366 kTm de NO<sub>2</sub> (emisión de 1980) a 277 kTm para 1998. En el caso de nuevas instalaciones de combustión los valores de emisión para antes de final de siglo se deben reducir un 30-50 % respecto a las emisiones de enero de 1.985 (Hjalmarsson A.K., IEACR, 24, 21, 1990).

Por todo lo dicho anteriormente, la reducción de los niveles de emisión de NO<sub>x</sub> es un objetivo prioritario una vez que las modificaciones en el diseño de los combustores no permitan reducir más los niveles de NO<sub>x</sub>. Aunque, existen numerosas técnicas descritas en la bibliografía, patentadas y llevadas a gran escala para la eliminación de óxidos de nitrógeno de corrientes efluentes, es necesario seguir avanzando y desarrollando nuevas tecnologías de control de emisión que superen las dificultades actuales, que no encarezcan los procesos de combustión y que se adecuen a cada tipo de fuente emisora. Antes de pasar a describir los antecedentes directos de la presente invención se citaron brevemente los métodos utilizados en la actualidad, para estos fines:

- *Reducción catalítica no selectiva*: se emplea fundamentalmente en tubos de escape de automóviles. En este proceso, tanto los óxidos de nitrógeno, como el oxígeno, provenientes de la combustión del carburante se hacen reaccionar con el monóxido de carbono y el resto de hidrocarburos inquemados. La reacción se produce en presencia de un catalizador bimetálico que suele contener metales preciosos (bien platino/rodio o platino/paladio).

Las restantes técnicas que se describen a continuación se emplean en instalaciones de combustión estacionarias (centrales térmicas) y, en general, en emisiones de origen industrial:

- *Reducción catalítica selectiva*: este método utiliza amoníaco como reductor que se inyecta, en presencia de catalizadores adecuados, en los gases de salida. Se trata de un proceso conocido desde hace aproximadamente treinta años. La primera aplicación industrial de la tecnología SCR se produce a mediados de los años setenta para el tratamiento de los gases de plantas de ácido nítrico. Esta tecnología se desarrolló en Japón y se aplicó por primera vez a una central térmica de carbón a finales de 1.980. Posteriormente en Alemania en 1.985 y en la actualidad se han introducido en diversos países. La composición y la geometría de los catalizadores puede ser muy variada, aunque la mayoría están compuestos por: óxido de titanio, óxido de hierro, zeolitas y carbón activo o coque, y presentan forma de pellet, panel de abeja o plato, etc. La temperatura de reducción varía en función del lugar en la salida de gases donde se inyecta el amoníaco y del catalizador usado, así los tres primeros son utilizados en el rango de

270-430°C y el carbón/coque entre 100-150°C. Su ventaja principal es el reducir la concentración de NO<sub>x</sub> en un 80-90%, pero las desventajas son varias: el peligro del transporte de grandes cantidades de amoníaco concentrado requerido para el proceso, formación de subproductos que pueden atacar y erosionar las instalaciones de combustión y el elevado coste del montaje y mantenimiento de la planta.

- *Reducción selectiva no catalítica*: utilizando reactivos químicos reductores apropiados (amoníaco o urea) inyectados en la torre a temperaturas convenientes puede conseguirse sobre un 60% de reducción de NO<sub>x</sub>. La técnica presenta el aliciente de que no necesita el uso de ningún catalizador, sin embargo presenta el inconveniente de un mayor consumo de amoníaco, de las elevadas temperaturas de reacción (900-1000°C) y que el amoníaco que no reacciona puede formar subproductos que erosionen el equipamiento de la instalación, como se apuntó anteriormente.

- *Procesos combinados de eliminación de SO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub>*; a nivel de laboratorios se han desarrollado varios procesos y hay sólo unos pocos en operación. En algunos casos se trata de procesos independientes que pueden eliminar al SO<sub>2</sub> o a ambos, SO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub>. En la etapa de eliminación de NO<sub>x</sub> utilizan amoníaco como reductor en presencia de carbón activo. Existen varias plantas, la primera de las cuales comenzó en Alemania en 1987. La reducción de NO<sub>x</sub> con amoníaco en presencia de carbón activo, que actúa como catalizador, es en realidad un proceso SCR (selective catalytic reduction) que utiliza carbón activo como catalizador.

El conjunto de técnicas y métodos descritos pone de relieve que todos los tratamientos comentados se basan en reducir los niveles de NO<sub>x</sub> mediante el uso de reductores. Sin duda, el amoníaco es el más usado, aunque otros reductores como urea, hidróxido amónico, hidrógeno, monóxido de carbono e hidrocarburos también pueden ser utilizados; en todos estos casos con independencia del método usado, el reductor está en fase gaseosa. En adición a estos reductores gaseosos no debe olvidarse al carbón que puede actuar frente al NO<sub>x</sub>, en función de la temperatura de reacción como un reductor energético.

Por su relación con la presente invención se analizarán brevemente aquellos antecedentes de la reacción carbón-NO<sub>x</sub> que han permitido el desarrollo de la misma.

La reducción de NO<sub>x</sub> por carbón a temperaturas elevadas (aproximadamente 800°C) ha sido investigada, entre otros, por Furusawa y col. (Journal of Chemical Engineering of Japan, 11, 377, 1978) aplicada al caso de la combustión en lecho fluidizado. Basado en este estudio, puede usarse carbón finamente pulverizado y con alto contenido en volátiles (al igual que el gas natural u otros hidrocarburos) para reducir los niveles de NO<sub>x</sub> en una segunda etapa del combustor (tecnología conocida como Reburning o Fuel Staging). En estas condiciones la reducción del NO<sub>x</sub> tiene lugar por su reacción con carbón a temperaturas elevadas (aprox. 1200°C). Entre otros McCarthy y col. ("Proceedings EPRI/EPA, New Orleans, LA, USA", 1987) y Knill et al. ("Proceedings

EPRI/EPA, San Francisco, CA, USA", 1989) han estudiado la adición de carbón pulverizado para eliminar NO<sub>x</sub> en la etapa de quemado. Esta posibilidad ha sido recientemente investigada en Estados Unidos en plantas piloto de grandes dimensiones (Hjalmarsson A. K., IEACR, 24, 27, 1990).

La reducción de NO<sub>x</sub> por carbón no puede ser utilizada como tratamiento de postcombustión en los gases de salida a menos que la reacción pudiera transcurrir a temperaturas mucho más bajas. En este sentido es conocido que el uso de catalizadores en la reacción carbón-gas, reduce sensiblemente la temperatura de la reacción pudiendo, con una selección adecuada del catalizador y de las condiciones de operación, disminuir la temperatura de la reducción de NO<sub>x</sub> por carbón hasta valores prácticos que puedan ser aplicables al tratamiento de los gases de salida, tanto de grandes instalaciones industriales como de vehículos de motor.

Los antecedentes más directos del método que se propone a continuación son los trabajos de Okuhara et al. (Journal of the Chemical Society Faraday Transactions, 82, 3657, 1986) y de Illán y col. (Energy and Fuels, 7, 146, 1993), en los cuales se pone de manifiesto que la reactividad del carbón hacia el NO aumenta en presencia de sales de potasio. En estos trabajos se observa que desde baja temperatura el N<sub>2</sub> y el CO<sub>2</sub> van evolucionando a partir del NO como consecuencia de la reducción del mismo por carbón que contiene al potasio como catalizador. La actividad aumenta, lógicamente, con la temperatura.

Illán y col., en el trabajo antes mencionado, ponen de relieve la superior capacidad de carbones activados químicamente con KOH en los cuales quedaba algo de potasio remanente, frente a otros que carecían de este metal. Resultados similares, en cuanto, a la superior reactividad de carbones portadores de potasio, fueron encontrados también por Kapteijn et al. (17<sup>th</sup> Carbón Conference, Kentucky, USA, 181, 1985), aunque en este caso la reducción se realizó con CO. Todos los carbones utilizados en estos tres trabajos presentan un cierto desarrollo del área superficial, prueba de que han sido sometidos a algún tipo de activación. En concreto, las muestras preparadas por Illán y col., siguen un proceso que consiste en la impregnación del carbón con hidróxido potásico en una relación 1 a 2 en peso, con lo que el proceso se ve encarecido por la elevada proporción de álcali que conlleva el método de preparación. A esto hay que añadirle una pirólisis a alta temperatura, seguida de un proceso de lavado. Todo ello puede resumirse como que este proceso de activación supone un coste mucho más elevado para llevar a gran escala.

Cabe destacar que los autores citados anteriormente no estudian la presencia de oxígeno en el medio de reacción, aspecto muy significativo para la verdadera utilización de estos catalizadores en procesos reales de combustión, sobre todo teniendo en cuenta que el carbón con el catalizador puede quemarse fácilmente. Tomita y col. (Energy and Fuels, 7, 85, 1993) en un trabajo reciente han abordado el estudio de la reducción de NO<sub>x</sub> (usando cobre como catalizador) en presen-

cia de oxígeno. Los resultados son interesantes ya que los porcentajes de reducción son considerables, (del orden del 60%) a 300°C, durante dos horas y a partir de un flujo gaseoso con un 2% del NO. El inconveniente que presenta este estudio es el usar un catalizador de cobre y el grave problema que plantea el consumo elevado de carbón en un 30% en tan sólo dos horas de experiencia, debido a la elevada gasificación del mismo por el oxígeno en presencia de cobre. Dicho inconveniente convierte al sistema cobre-carbón en poco viable para llevar a escala industrial.

Siguiendo con la idea de un sistema metal-carbón, activo frente al NO<sub>x</sub>, tan sólo ha sido posible encontrar una patente que tuviera objetivos parecidos a los nuestros. En este sentido hay que citar la patente de Meizao (Minsheng Pharm. Factory, patente china N° 1056825), en el que se describe la preparación de un catalizador a base de hierro y carbón pulverulentos aglomerados con una brea de carbón, y sometidos a un proceso de mezclado, moldeo y prensado. Las corrientes gaseosas utilizadas para probar el catalizador contienen NO<sub>x</sub>, en el rango de 6-90 g/m<sup>3</sup> (aproximadamente 3000-48000 ppm, calculadas en base a NO<sub>2</sub>), y las temperaturas estudiadas oscilan entre 200-1000°C. La conversión máxima alcanzada es del 97%, pero no se han conseguido detalles sobre la temperatura a la que se consigue dicha reducción, ni como varía la actividad con el tiempo, ni la longevidad del catalizador, que será muy variable dependiendo del rango de temperaturas utilizado.

Por último, la patente nipona de la Mitsui Kozan KK (n° 920622 B), también propone un método para reducir óxidos de nitrógeno valiéndose de un material carbonoso (fibras de carbón), activadas con ácido sulfúrico. Los ensayos de actividad se llevaron a cabo a 150°C, consiguiéndose un porcentaje de rendimiento en N<sub>2</sub> (producto de reacción) del 53% tras los 90 minutos de experiencia.

#### Descripción detallada de la invención

La presente invención, tal y como indica su enunciado se refiere a compósitos de carbón para la reducción de óxidos de nitrógeno y a un procedimiento para la preparación de los mismos.

La invención que aquí se presenta para la eliminación de los óxidos de nitrógeno de corrientes gaseosas ricas y pobres en oxígeno, está basada y combina algunos de los antecedentes antes mencionados: (i) el carbón es un buen reductor de NO<sub>x</sub>; (ii) el uso de catalizadores podría permitir disminuir la temperatura de reducción a unos valores en los que el carbón no es quemado por el oxígeno de la corriente de forma importante. Por otro lado, no relacionado con los antecedentes, la invención también considera: (iii) que el uso de la mezcla carbón+catalizador debe presentar una forma determinada y una resistencia adecuada, tanto química, para que no se quemara fácilmente, como física (resistencia a la atrición) que le permita ser aplicado en casos reales, tanto en procesos industriales que emiten NO<sub>x</sub> en la quema de combustible (carbón o fuel-oil), como del procedente de vehículos de motor; (iv) que el uso de un aglomerante debe permitir no sólo la peletización del carbón sino también ser compa-

tible y mezclarse fácilmente tanto con el carbón como con el catalizador; (v) el aglomerante debe, además, poseer unas características apropiadas que permitan el extrusionado de la mezcla; (vi) el aglomerante debe poseer una resistencia térmica adecuada que soporte el proceso de preparación del compósito; y finalmente (vii) la mezcla carbón-catalizador-aglomerante extrusionada y tratada térmicamente, debe ser activa en la reducción de NO<sub>x</sub> sin que se quemara fácilmente en presencia de oxígeno, presente en la corriente de gases emitidos.

El compósito de la presente invención, para la eliminación de los óxidos de nitrógeno procedentes tanto de la quema de combustibles, como de los gases de los vehículos a motor, como de residuos industriales, es novedoso ya que, posee tres componentes básicos no utilizados con anterioridad, carbón, catalizador y aglomerante. La composición de estos tres componentes, aunque puede ser variable, está formada mayoritariamente por carbón pulverizado (60-80% en peso), aglomerante (10-20%) y catalizador (2-5%). En algunos casos, dependiendo de las características del aglomerante utilizado, no requiere que se añada catalizador. Se han probado carbones minerales de diferente rango (antracita y bituminosos), y distinto contenido en cenizas (6 y 13%). En principio, todos son aptos para formar parte de estos compósitos aunque unos dan mejores resultados que otros.

El aglomerante usado en la invención, después de estudiar diferentes etapas, es ácido húmico disponible comercialmente. Presenta como características más destacables: su contenido en potasio, su fácil mojabilidad con el carbón y con nuevas adiciones de potasio, el fácil manejo y la fácil extrusión que presenta la mezcla carbón/aglomerante/catalizador le permite un fácil conformado en pellets, láminas, bolas, etc., así como una estabilidad térmica que resulta muy apropiada por conseguirse, con temperaturas relativamente bajas (300-700°C), unos aglomerados consistentes y muy activos frente a la reducción de NO<sub>x</sub> a bajas temperaturas. El catalizador usado en el compósito, es el potasio, que se puede añadir a la mezcla del aglomerante-carbón en forma de sales de potasio o de KOH. Como antes se mencionó, dependiendo de las características del ácido húmico, puede no ser necesario añadirle el potasio como catalizador.

En cuanto a las características del "compósito" cabe destacar que el aglomerante le proporciona unas características de resistencia mecánica y dureza propias de carbones comerciales duros. Puede prensarse fácilmente y obtenerse piezas con una forma geométrica apropiada, posee gran actividad para reducir al NO<sub>s</sub> a la temperatura de reacción propuesta y poca reactividad frente al oxígeno de la corriente de gases.

El proceso de obtención de dichas piezas es sencillo y consta de los siguientes pasos generales:

- a) Mezclado del carbón mineral con el aglomerante y con el catalizador.
- b) Secado de la mezcla hasta obtenerla con la humedad apropiada (aproximadamente) una hora a 110°C).

- c) Prensado de la mezcla o pasta en un extrusor, para la obtención de piezas con formas apropiadas.
- d) Secado de dichas piezas a 110°C.
- e) Pirólisis de las mismas en atmósfera de N<sub>2</sub> a una temperatura que puede oscilar entre 400 y 700°C.

Dichas piezas, sin ningún proceso adicional, ya están listas para reducir una corriente de óxidos de nitrógeno. El primer y mayor inconveniente que presenta el uso de carbón es que el oxígeno que está presente en las emisiones procedentes de cualquier fuente de combustión, y que éste realiza una fuerte y rápida gasificación del carbón para dar CO<sub>2</sub> y CO. Los estudios realizados con las piezas de la invención muestran que en una atmósfera de 5 % de oxígeno, entre 200 y 300°C y durante más de cinco horas no presentan pérdida de peso apreciable. A 400°C ya se aprecia cierta gasificación aunque de forma lenta y gradual. Este resultado permite que la temperatura de reducción de NO<sub>x</sub> se realice sin problemas en el rango entre 300-400°C, aún cuando existe oxígeno en la corriente gaseosa.

Por todo ello, las principales ventajas de la invención que aquí se presenta frente a la reducción catalítica selectiva mediante amoníaco y otros métodos convencionales son los siguientes:

- Uso de un producto barato como son los carbones minerales en compósitos de altas prestaciones que permitan la revalorización de los mismos.
- El proceso de obtención de piezas que se describe, mediante prensado y pirólisis es relativamente sencillo y no muy costoso, ni por los productos, ni por las técnicas empleadas, ya que no necesita un proceso de activación previo.
- El problema de la presencia de un exceso de oxígeno, inconveniente de otros métodos por la posible desactivación de los catalizadores o pérdida de masa de los mismos (si el soporte es carbonoso), puede subsanarse, en el caso de la presente invención sí se trabaja en el rango de 300-400°C, que son temperaturas adecuadas para el tratamiento de las emisiones de efluentes gaseosos en procesos de combustión.
- Este nuevo método no necesita la inyección de una nueva corriente gaseosa adicional reductora, como amoníaco, que sería problemático para pequeñas fuentes o vehículos móviles.
- Si la aplicación lo necesitase, podría disponerse de grandes cantidades del "compósito", situación inviable para la mayoría de catalizadores del mercado, en que se ven involucrados metales como platino y rodio, de costes muy elevados.
- Las propiedades de resistencia mecánica y dureza que presentan las piezas pueden ser

de mucha utilidad para determinadas aplicaciones futuras.

#### Modos de realización de la invención

La presente invención se ilustra adicionalmente mediante el siguiente Ejemplo, el cual no pretende ser limitativo de su alcance.

##### Ejemplo

El ejemplo que a continuación se detalla, se refiere a uno de los casos más sencillos, en el que partiendo de dos productos comerciales, carbón y ácido húmico, no se añadió potasio, ni se utilizaron elevadas presiones para conformar la muestra. Las proporciones de carbón y ácido húmico utilizadas pueden variar, ya que la proporción de éste se puede reducir aumentando la presión del extrusado y añadiendo, si fuera necesario, potasio adicional.

##### a) Preparación del compósito

Un carbón bituminoso, utilizado en una central térmica española, y, por tanto, con un contenido elevado en cenizas, fue molturado y tamizado sin ningún tipo de tratamiento previo que redujera su contenido en cenizas. El carbón con un tamaño de partícula entre 0.1-0.2 mm fue mezclado, en las condiciones que más adelante se detallan, con ácido húmico comercial (en este ejemplo) de la casa Jiloca Industrial S.A. Teniendo en cuenta las características de este ácido húmico, no se añadió ningún catalizador de potasio. El potasio presente en el ácido húmico, procedente de la preparación del mismo (aproximadamente 48 mg.potasio/cm<sup>3</sup> de ácido húmico) es suficiente. En otros, según las características del compuesto deseado y del tipo de carbón usado, es conveniente aumentar algo más la concentración de potasio en el ácido húmico añadiendo KOH.

A continuación se dan los detalles experimentales de las distintas etapas de éste ejemplo:

- 1) Se mezcló el carbón y el ácido húmico en proporciones 1.2 ml de ácido húmico por gramo de carbón, y se agitó la mezcla.
- 2) La mezcla carbón+ácido húmico se secó en una estufa a 110°C durante aproximadamente una hora.
- 3) La mezcla seca se prensó, en este ejemplo, mediante un extrusor manual, (presión aproximada entre 1-2 Kg/cm<sup>2</sup>) perdiéndose por los orificios el agua sobrante y quedando la pieza cilíndrica. El tamaño usado para el ejemplo ha sido de aproximadamente 1.5 cm de diámetro y 1.7 cm de altura.
- 4) La pieza extruída se seca una noche a 110°C.
- 5) Se piroliza a la temperatura deseada, en este caso a 500°C, en atmósfera inerte de N<sub>2</sub> con un flujo de 80 ml/min.

La pieza así preparada presenta gran consistencia, medida a través de un test de resistencia al impacto. La pieza es lanzada contra una superficie de aluminio desde una altura de 45.7 cm. El número de caídas requerido para romper el pellet es una medida de la resistencia al impacto. Un

carbón desde el punto de vista comercial, se considerará duro si supera las 25 caídas sin fracturarse. La muestra del ejemplo, y otras muchas con el mismo tipo de carbón bituminoso, superan dicho número de caldas.

b) *Pruebas de reducción de NO<sub>x</sub>*

- *Equipo experimental*: los ensayos se han realizado en un micro-reactor diferencial de cuarzo de lecho fijo acoplado a un cromatógrafo de gases modelo Hewlett Packard 5890 Serie II, provisto de una columna empaquetada tipo Porapak Q 80/100. Situado en serie con este equipo, se dispone de un analizador de quimioluminiscencia de óxidos de nitrógeno de TE (Thermo Environmental Instrumentes Inc) modelo 42.

- *Composición de la mezcla reactiva*: la mezcla que entra al micro-reactor de flujo tiene en su composición NO/02/Helio, en porcentajes 0.5, 5 respectivamente y el resto de Helio. El flujo global de entrada es de 60 ml/min, lo que nos da un flujo molar de NO<sub>x</sub> de 0.205 moles/s. Si esta cantidad la relacionamos con la masa de compósito situada en el reactor (0.3 g.) tenemos aproximadamente 0.68 mol/gCs.

- *Tratamiento realizado*: a la muestra se le realiza un tratamiento térmico previo en Helio hasta 600°C, (esta temperatura puede ser inferior), con una velocidad de calentamiento de 50°C/min. Posteriormente se realiza una reacción a temperatura isoterma 300°C, pasando la mezcla reactiva por la muestra.

- *Resultados*: la reducción conseguida, con las condiciones experimentales descritas, es del 30% de la concentración inicial de NO<sub>x</sub>. Esta reducción se mantiene constante durante el tiempo que dura la experiencia (dos horas). Dicha muestra, sometida a un estudio termogravimétrico en atmósfera de oxígeno (5 %) también a 300°C, no sufrió pérdida de peso apreciable durante más de cinco horas de experiencia.

*Consideraciones adicionales*

Este mismo compósito, en corrientes pobres en oxígeno, permite elevar la temperatura de reducción de NO hasta 600°C, permitiendo reducciones del 100 % durante las dos horas que duró la experiencia. También en este caso, al ser la temperatura de reacción superior, el tratamiento térmico previo del compósito no es necesario.

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55  
60  
65

### REIVINDICACIONES

1. Compósitos de carbón para la reducción de óxidos de nitrógeno, **caracterizados** porque comprenden:

60-80% en peso de carbón mineral pulverizado;

10-20% en peso de un aglomerante, que es ácido húmico; y

2-5% en peso de un catalizador de potasio, el cual puede incorporarse al compósito en forma de sales de potasio o de KOH, pudiendo no ser necesaria su incorporación dependiendo del contenido en potasio que tenga el ácido húmico.

2. Compósitos, según la reivindicación 1, **caracterizados** porque el carbón es antracita o un carbón bituminoso.

3. Procedimiento para la preparación de compósitos de carbón para la reducción de óxidos de nitrógeno constituidos por 60-80% en peso de carbón mineral pulverizado, 10-20% en peso de ácido húmico y 2-5% de un catalizador de potasio, **caracterizado** porque comprende las siguientes operaciones:

a) mezclado del carbón mineral con el ácido

húmico y con el catalizador de potasio, pudiendo no ser necesario incorporar dicho catalizador dependiendo del contenido en potasio del ácido húmico;

b) secado de la mezcla hasta un grado de humedad apropiado;

c) prensado de la mezcla o pasta en un extrusor, para la obtención de piezas con formas apropiadas,

d) secado de dichas piezas a unos 110°C aproximadamente; y

e) pirólisis de las mismas en atmósfera de N<sub>2</sub> a una temperatura que puede oscilar entre 400 y 700°C.

4. Aplicación de compósitos de carbón constituidos por 60-80% en peso de carbón mineral pulverizado, 10-20% en peso de ácido húmico y 2.5% en peso de un catalizador de potasio, para reducir los óxidos de nitrógeno producidos en los procesos de combustión industriales o en los procesos de combustión de los automóviles.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl.<sup>6</sup>: B01D 53/94, 53/56, B01J 23/04

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	US 3864450 A (TORAY INDUSTRIES INC) 04.02.75 * Todo el documento *	1-4
A	US 3960761 A (BAYER AG) 01.06.76 * Columna 2. Reivindicaciones 1-5 *	1-3
A	EP479706 A (CARBONES PEDRAFORCA S.A.) 08.04.92	

#### Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

#### El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe  
18.07.97

Examinador  
M.P. Corral Martínez

Página  
1/1