



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

**249131**  
(11) (B2)

{22} Přihlášeno 01 12 83

{21} (PV 8970-83)

{32} {31} {33} Právo přednosti od 01 12 82  
(P 32 44 370.6)

Německá spolková republika

{40} Zveřejněno 17 07 86

{45} Vydáno 15 03 88

{51} Int. Cl.<sup>4</sup>  
C 01 B 3/56  
C 01 B 21/22  
C 01 B 21/14

{72}

Autor vynálezu

DEYCK VON FRANS, ESSEN (Belgie), WEISS FRANZ-JOSEF dr.,  
NEUHOFEN (NSR), VERBERCKT ROGER, SCHELLE (Belgie),  
THOMAS ERWIN, FREINSHEIM (NSR), MANGELSCHOTS BENEDIKT,  
BERCHEM, PIJL PAUL, KALMTHOUT (Belgie)

{73}

Majitel patentu

BASF AKTIENGESELLSCHAFT, LUDWIGSHAFEN (NSR)

## {54} Způsob odstraňování oxidu dusného z plynů

1

2

Způsob odstraňování oxidu dusného z plynů obsahujících vodík, oxid dusnatý a oxid dusný, spočívá v tom, že se na zpracováváné plyny působí molekulárními sítmi o velikosti pórů  $4 \cdot 10^{-10}$  m až  $10 \cdot 10^{-10}$  m při teplotě od  $-35$  do  $50$  °C a za absolutního tlaku 0,1 až 5,1 MPa, načež se molekulární síť regeneruje za sníženého tlaku nebo/a působením inertních plynů při teplotě od 0 do 300 °C.

Tento postup odstraňování oxidu dusnatého se používá zejména při výrobě hydroxylamoniových solí katalytickou hydrogenací oxidu dusnatého vodíkem.

Vynález se týká způsobu odstraňování oxidu dusného z plynů obsahujících vodík, oxid dusnatý a oxid dusný.

Při výrobě hydroxylamoniových solí katalytickou hydrogenací oxidu dusnatého vodíkem vzniká jako vedlejší produkt kromě jiného oxid dusný. Vzhledem k tomu, že konverze není kvantitativní, získávají se odpadní plyny, které obsahují vodík, oxid dusnatý a oxid dusný a inertní plyny. Takovéto plyny jsou zejména při zvýšeném tlaku explozivní. Vzhledem k tomu, že však odpadní plyny obsahují cenné výchozí látky, existuje potřeba tyto látky znovu použít.

Z evropské přihlášky vynálezu 008 479 je již známo vyrábět hydroxylamoniové soli katalytickou redukcí oxidu dusnatého vodíkem ve dvou oddělených, za sebou zařazených reakčních zónách, přičemž se vychází z velmi čistých výchozích plynů. Používání čistých výchozích plynů je však technicky velmi nákladné. Nehledě na to, neexistují žádné údaje o tom, jak se mohou odpadní plyny bez nebezpečí znovu použít. Dále je z citované evropské přihlášky vynálezu známo, že se k používané směsi oxidu dusnatého a vodíku přidává 10 až 80 % objemu inertních plynů, aby v odpadním plynu nevznikla explozivní směs. Současné použití inertních plynů však ztěžuje znovupoužití takových odpadních plynů. Informace, jak se má přitom postupovat, neexistuje.

Existoval tudíž technický úkol zpracovat plyny obsahující vodík, oxid dusnatý a oxid dusný tak, aby se mohly bez nebezpečí znovu použít.

Tento úkol se řeší způsobem odstraňování oxidu dusného z plynů obsahujících vodík, oxid dusnatý a oxid dusný, podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se na zpracovávané plyny působí molekulárními síty o velikosti pórů  $4 \cdot 10^{-10}$  m až  $10 \cdot 10^{-10}$  m při teplotě od  $-35$  do  $50^\circ\text{C}$  a za absolutního tlaku 0,1 až 5,1 MPa, načež se molekulární síto regeneruje za sníženého tlaku nebo/a působením inertních plynů při teplotě od 0 do  $300^\circ\text{C}$ .

Výhodně se jako molekulárního síta používá A-, X- nebo Y-zeolitu.

Při výhodném provedení postupu podle vynálezu se před zpracováním plynů odstraní z plynů obsahujících oxid dusný voda.

Při dalším výhodném provedení se zpracování provádí alespoň ve dvou zónách, přičemž se střídá adsorpce a regenerace.

Další výhodné provedení spočívá v tom, že se používá odpadních plynů, které vznikají při výrobě hydroxylamoniových solí katalytickou redukcí oxidu dusnatého vodíkem, v přítomnosti silných vodných minerálních kyselin.

Tento nový postup má tu výhodu, že se z plynů obsahujících vodík, oxid dusnatý a oxid dusný, odstraňuje jednoduchým způsobem oxid dusný. Dále má nový postup tu výhodu, že se takto vyčištěné plyny mohou

znovu používat bez nebezpečí při výrobě hydroxylaminu syntézou, zejména při zvýšeném tlaku.

Zpracovávané plyny obsahují zpravidla 50 až 85 % objemu vodíku, 5 až 15 % objemu oxidu dusnatého, 3 až 15 % objemu oxidu dusného a v závislosti na čistotě používaného oxidu dusnatého a vodíku 7 až 20 % objemu inertních plynů, například dusíku. Typická směs obsahuje například 50 až 75 % objemu vodíku, 5 až 15 % objemu oxidu dusnatého, 7 až 15 % objemu oxidu dusného a 13 až 20 % objemu inertních plynů.

Takové plyny se získají například při výrobě hydroxylamoniových solí katalytickou redukcí oxidu dusnatého vodíkem. Tato reakce se provádí při teplotě  $30$  až  $60^\circ\text{C}$  za současného použití silných minerálních kyselin, zejména kyseliny sírové nebo/a hydrogensulfátu amonného. Zpravidla se vychází z vodných 4 až 6 N roztoků kyselin. Jako katalyzátorů se používá suspendovaných katalyzátorů na bázi vzácných kovů, zejména platinových katalyzátorů na nosiči. Vhodný postup se popisuje například v německém patentovém spisu DE-PS číslo 1 177 118.

Plyny obsahující oxid dusný se zpracovávají postupem podle vynálezu s molekulárními síty například tím, že se uvedené plyny vedou vrstvou molekulárních sít. Výhodnými molekulárními síty jsou A-, X- nebo Y-zeolity, jakož i přírodní zeol ty, výhodně typu mordenitu, faujasitu nebo chabazitu, zvláště výhodně X-zeolit.

Používané molekulární síta mají výhodně velikost pórů  $4$  až  $10 \cdot 10^{-10}$  m, zejména  $5$  až  $9 \cdot 10^{-10}$  m.

Výhodně se před zpracováním molekulárními síty z plynu, na který se působí a který obsahuje oxid dusnatý, odstraňuje voda, která je v něm obsažena, například kondenzací vody při teplotě od  $2$  do  $40^\circ\text{C}$  nebo působením koncentrované kyseliny sírové nebo silikagelu. Adsorpce oxidu dusnatého na molekulárních sítích se pak provádí výhodně při teplotě od  $-88$  do  $60^\circ\text{C}$ , zejména při  $-35$  až  $50^\circ\text{C}$ . Přitom se výhodně dodržuje tlak od 0,1 do 5,1 MPa (absolutní tlak), zejména od 0,1 do 2,5 MPa. Jakmile je adsorpční schopnost molekulárního síta vyčerpána, síto se regeneruje, například působením teplot od 0 do  $300^\circ\text{C}$ , za sníženého tlaku, výhodně 0,002 až 0,04 MPa (absolutní tlak) nebo/a inertních nebo oxidačně účinných plynů, jako dusíku nebo vzduchu. Aby se zamezilo vzniku explozivních směsí plynu, je účelné vypláchnout reakční nádobu před desorpcí za tlaku používaného při adsorpci dusíkem.

Výhodně se používá alespoň 2 zón, které obsahují molekulární síta, například 4 zón. Zpravidla se zóny zařazují za sebou. Výhodně se v jedné části používaných zón provádí adsorpce a ve zbývajících částech zón se provádí regenerace, například se vždy

jedna polovina zón používá střídavě k adsorpci a regeneraci.

Takto zpracované plyny obsahují méně než 1 % objemu, například 0,1 až 1,0 % objemu oxidu dusného a mohou se po úpravě poměru mezi vodíkem a dusíkem používat znovu pro syntézu hydroxylaminu. Oddělený oxid dusný je vhodný například pro vyčištění jako hnací plyn například pro spreje.

Postup podle vynálezu blíže objasňují následující příklady.

#### Příklad 1

Do skleněné nádoby o průměru 60 mm a výšce 500 mm, která je naplněna 0,8 kg molekulárního síta (typ 3X, velikost pórů  $10 \cdot 10^{-10}$  m) se po dobu 1,6 hodiny zavádí 100 litrů/h odpadního plynu vysušeného přes silikagel, který sestává z 55,1 % objemu vodíku, 6,8 % objemu oxidu dusnatého, 11,5 % objemu oxidu dusného a 26,6 % objemu dusíku při tlaku 0,104 MPa (absolutní tlak) a při teplotě 20 °C ve směru od zdola nahoru. Shora vystupující plyn má následující složení: 62,26 % objemu vodíku, 7,7 % objemu oxidu dusnatého, 0,05 % objemu oxidu dusného a 30,0 % objemu dusíku. Zatížení molekulárního síta činí tudíž 4,52 g oxidu dusného/100 g molekulárního síta. Potom se molekulární síto regeneruje 100 litry/h dusíku, v protiproudu ke směru zatížení, po dobu 4 hodin při tlaku 1,104 MPa a při teplotě 20 °C až obsah oxidu dusného v plynu používaném k regeneraci poklesne na 0,05 % objemu.

#### Příklad 2

Do aparatury jako v příkladu 1, která je naplněna 0,8 kg molekulárního síta (typ A, velikost pórů  $5 \cdot 10^{-10}$  m) se od zdola zavádí po dobu 1,2 hodiny 200 litrů/h odpadního plynu vysušeného gelem oxidu hlinitého, který sestává z 65 % objemu vodíku, 10 procent objemu oxidu dusnatého, 12,3 % objemu oxidu dusného, 12,7 % objemu dusíku, při absolutním tlaku 0,104 MPa a při teplotě 31 °C. V horní části aparatury vystupující plyn obsahuje 0,05 % objemu oxidu dusného. Zatížení molekulárního síta činí 7,37 g oxidu dusného/100 g molekulárního síta. Regenerace molekulárního síta se provádí stejným způsobem jako je popsán v příkladu 1.

#### Příklad 3

V aparatuře shodné jako v příkladu 1, která je naplněna 0,8 kg molekulárního síta (typ X, velikost pórů  $9 \cdot 10^{-10}$  m) se dosahuje stejného čistícího účinku a zatížení 3,62 g oxidu dusného/100 g molekulárního síta, při zatížení adsorbéru 300 litry plynu na hodinu při teplotě 20 °C a při absolutním tlaku 0,104 MPa.

Složení vstupujícího plynu:

60,4 % objemu vodíku  
12,6 % objemu oxidu dusnatého  
12,5 % objemu oxidu dusného a  
14,5 % objemu dusíku.

Složení upraveného (vystupujícího) plynu:

69,0 % objemu vodíku  
14,4 % objemu oxidu dusnatého  
cca 0,03 % objemu oxidu dusného a  
16,6 % objemu dusíku.

#### Příklad 4

Do nádoby z ušlechtilé oceli o průměru 100 mm a užítkové výšce 480 mm, která je naplněna 2,85 kg molekulárního síta (typ 13X, velikost pórů  $10 \cdot 10^{-10}$  m) se zavádí po dobu 40 minut při absolutním tlaku 0,135 MPa a při teplotě 22,5 °C 500 litrů/h odpadního plynu, který sestává z 55 % objemu vodíku, 10,5 % objemu oxidu dusnatého, 14 % objemu oxidu dusného, 1,1 % objemu vody (rosný bod: 14 °C) a 19,4 % objemu dusíku při absolutním tlaku 0,136 MPa a při teplotě 21 °C, ve směru od zdola. Předtím se molekulární síto vysouší 67 hodin při teplotě 215 °C a potom se ochladí přivedením 1 856 litrů dusíku při absolutním tlaku 0,10 MPa na 20 °C.

Plyn vystupující ze shora z reaktoru má následující složení: 65 % objemu vodíku, 12 % objemu oxidu dusnatého, cca 0,03 % objemu oxidu dusného a 23 % objemu dusíku (rosný bod: -29 °C). Během adsorpcce se teplota molekulárního síta zvýší na 41 °C. Zatížení molekulárního síta až do zvýšení obsahu oxidu dusného ve výstupním plynu na 0,2 % objemu, činí tudíž 4,4 g oxidu dusného/100 g molekulárního síta. Po tomto zvýšení obsahu se molekulární síto zatěžuje dalších 55 minut, až má plyn vystupující shora následující složení: 57 % objemu vodíku, 11 % objemu oxidu dusnatého, 12 procent objemu oxidu dusného a 20 % objemu dusíku (rosný bod: -27,5 °C). Potom se molekulární síto, v protiproudu ke směru zatížení, proplachuje po dobu 12 minut 31 litry dusíku až činí obsah vodíku a obsah oxidu dusnatého 0 %, a potom se regeneruje za absolutního vakua 0,008 MPa (konečný tlak) a za proplachování 807 litry dusíku při teplotě 21 °C po dobu 10,4 hodiny. Obsah oxidu dusného v plynu používaném k regeneraci se tak sníží potom na 0,5 procent objemu oxidu dusného. Po této regeneraci se stejné molekulární síto nově zatíží. Po dobu 30 minut se při absolutním tlaku 0,135 MPa a při teplotě 22,5 °C ze zdola zavádí 600 litrů/h odpadního plynu, který sestává z 54 % objemu vodíku, 14 % objemu oxidu dusnatého, 14,5 % objemu oxidu dusného, 1,2 % objemu vody a 16,3 % objemu dusíku (rosný bod: 15 °C). Plyn vystu-

pující v horní části má následující složení: 64 % objemu vodíku, 17 % objemu oxidu dusnatého, cca 0,03 % objemu oxidu dusného a 19 % objemu dusíku (rosný bod:  $-26$  stupňů Celsia). Během adsorpce se teplota molekulárního síta zvýší na  $42^{\circ}\text{C}$ . Zatížení molekulárního síta až do zvýšení obsahu oxidu dusného ve výstupním plynu na 0,2 procenta objemu činí tudíž 4,1 g oxidu dusného/100 g molekulárního síta.

#### Příklad 5

Ke stanovení adsorpční kapacity molekulárního síta po několika zatíženích, se aparatura popsaná v příkladu 4, naplní 2,85 kg molekulárního síta (typ X, velikost pórů  $10 \cdot 10^{-10}$  m), a postupuje se podle určitého cyklu adsorpce-regenerace. Molekulární síto se nezatěžuje až do průniku oxidu dusného. Používá se odpadní plyn s mírně

kolísajícím složením, jak je uvedeno na str. 4 popisu, s průměrným obsahem oxidu dusného 14 % objemu a s obsahem vody 1 až 1,5 % objemu. Takto se postupuje 12 cyklů, přičemž každý cyklus sestává z 15 minut doby adsorpce při absolutním tlaku 0,132 MPa při teplotě  $20^{\circ}\text{C}$ , načež následuje vždy pětiminutové vypláchnutí dusíkem (250 litrů za 1 hodinu) při absolutním tlaku 0,14 MPa a při teplotě  $20^{\circ}\text{C}$ , k odstranění vodíku a oxidu dusnatého a pak následuje 40minutové desorpce za vakua při absolutním tlaku 0,005 MPa a při teplotě  $20^{\circ}\text{C}$ , za přívodu dusíku (5 litrů/h) pro prvních 9 cyklů a bez přívodu dusíku v případě posledních 3 cyklů, během desorpčního cyklu. Odstraňování oxidu dusného z odpadního plynu bylo vždy úplné. Při každém adsorpčním cyklu se adsorbuje asi 40 g oxidu dusného (asi 1,4 g oxidu dusného na 100 g molekulárního síta).

#### PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob odstraňování oxidu dusného z plynů obsahujících vodík, oxid dusnatý a oxid dusný, vyznačující se tím, že se na zpracovávané plyny působí molekulárními síty o velikosti pórů  $4 \cdot 10^{-10}$  m až  $10 \cdot 10^{-10}$  m při teplotě od  $-35$  do  $50^{\circ}\text{C}$  a za absolutního tlaku 0,1 až 5,1 MPa, načež se molekulární síto regeneruje za sníženého tlaku nebo/a působením inertních plynů při teplotě od 0 do  $300^{\circ}\text{C}$ .

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se jako molekulárního síta používá A-, X- nebo Y-zeolitu.

3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že se před zpracováním odstraní z plynů obsahujících oxid dusný voda.

4. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačující se tím, že se působení molekulárními síty provádí alespoň ve dvou zónách, přičemž se střídá adsorpce a regenerace.

5. Způsob podle bodů 1 až 4, vyznačující se tím, že se používá odpadních plynů, které vznikají při výrobě hydroxylamoniových solí katalytickou redukcí oxidu dusnatého vodíkem, v přítomnosti silných vodních minerálních kyselin.