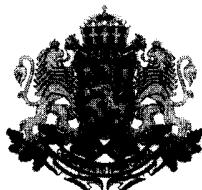


РЕПУБЛИКА БЪЛГАРИЯ



(19) BG

(11) 108046A

(51) B01D 53/86

ЗАЯВКА ЗА ПАТЕНТ

ЗА

ИЗОБРЕТЕНИЕ

ПАТЕНТНО ВЕДОМСТВО

(21) Заявителски № 108046 (22) Заявено на 31.07.2003 (24) Начало на действие на патента от:				(71) Заявител(и): STICHTING ENERGIEONDERZOEK CENTRUM NEDERLAND , , NL-1755 PETTEN , WESTERDUINWEG 3 (NL) ; (72) Изобретател(и): VAN DEN BRINK , Rudolf W . , NL-1064 Amsterdam (NL) ; PELS , Jan R . , NL-1827 Alkmaar (NL) ; (74) Представител по индустриална собственост: Юлиан Иванов Върбанов , 1421 София , "Юлиан Върбанов и партньори" ООД	
Приоритетни данни				(86) № на PCT заявка: PCT/ NL2002 / 000075 , 31.01.2002	
(31) 1017245	(32) 31.01.2001	(33)	NL	(87) № и дата на PCT публикация: WO2002 / 060563 , 08.08.2002	
(41) Публикувана заявка в бюлетин № 4 30.04.2005 (45) Отпечатано на (46) Публикувано в бюлетин № на (56) Информационни източници:					
(62) Разделена заявка от рег. №					

(54) МЕТОД ЗА ЕДНОВРЕМЕННО ОТСТРАНЯВАНЕ НА АЗОТНИ ОКСИ И РАЙСКИ ГАЗ ОТ ГАЗОВ ПОТОК, СЪДЪРЖАЩ АЗОТНИ ОКСИ И РАЙСКИ ГАЗ

(57) Изобретението се отнася до метод за едновременно отстраняване на азотни окиси и райски газ от газов поток, съдържащ азотни окиси и райски газ. Използва се първи катализатор, който съдържа кобалт и кат о носител неорганичен метален окис, и втори катализатор, който съдържа желязо и като носител неорганичен метален окис. Методът включва следните етапи: (а) в присъствието на първи катализатор газов поток, съдържащ азотни окиси и райски газ, взаимодейства с редуциращ газ, включващ наситен въглеродород, и (b) газообразният продукт от етап (а) в присъствието на втори катализатор взаимодейства с редуциращ газ, включващ наситен въглеродород. Катализаторната система може да бъде използвана за обработването на отпадъчни газове от инсталация за получаване на азотна киселина.

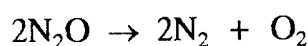
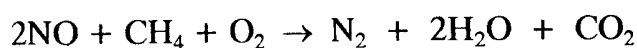
17 претенции , 5

BG 108046 A

МЕТОД ЗА ЕДНОВРЕМЕННО ОТСТРАНЯВАНЕ НА АЗОТНИ ОКИСИ И РАЙСКИ ГАЗ ОТ ГАЗОВ ПОТОК СЪДЪРЖАЩ АЗОТНИ ОКИСИ И РАЙСКИ ГАЗ

Изобретението се отнася до метод за едновременно отстраняване на азотни окиси (NO_x) и райски газ (N_2O) от газов поток съдържащ азотни окиси и райски газ. В това описание азотните окиси (NO_x) са разбира се NO , NO_2 и смес от NO и NO_2 .

Li и Armor [Appl. Catal. B3, 55-60, 1993] описват Co-ZSM-5-катализирано едновременно разлагане на NO и N_2O в присъствието на метан или пропан и кислород:



Открито е, че въпреки че NO все още се превръща с висока степен на конверсия при ниска температура, степента на превръщане на N_2O намалява изведнъж при по-ниска температура. Открито е, че температура в обхвата от 450°C до 500°C е необходима за висока степен на превръщане на N_2O (виж Li и Armor: таблица 1). Освен това, открито е, че степента на превръщане на NO е по-висока когато се използва чист кислород вместо N_2O като кислороден източник (виж Li и Armor: таблица 2). От друга страна, редукцията на N_2O продължава по-малко благоприятно когато присъстват и двете вещества метан и кислород (виж Li и Armor: таблица 3). По-високите степени на превръщане се постигат при 500°C ; при тази температура се превръщат 97 % от N_2O и само 30 % от NO . Този метод има недостатъка, че температурния обхват в който става приемлива конверсия на двата окиса NO и N_2O е относително тесен. В

конверсия на двата окиса NO и N_2O е относително тесен. В допълнение тази температура е относително висока (450-500 °C). Освен това, доставянето на кислород има изгоден ефект (по-висока степен на превръщане на NO), но също неблагоприятен ефект (по-ниска степен на превръщане на N_2O).

Kogel и гр. [Catal. Lett. 51, 23-25, 1998] описват Fe-MFI-катализирано едновременно разлагане на NO и N_2O в присъствието на пропан и кислород. Открито е, че въпреки че NO все още се превръща с висока степен на конверсия при ниска температура, степента на превръщане на N_2O намалява изведнъж при по-ниска температура (виж Kogel и гр.: фигура 2): максималната степен на превръщане на NO (40 %) се достига при 300 °C и при тази температура степента на превръщане на N_2O е приблизително само 5 %. Освен това, нежелания CO се образува като страничен продукт. Обаче, този недостатък може да бъде отстранен ако се използва Pt-активиран Fe-MFI (окисляване на CO до CO_2). Обаче, това има неблагоприятен ефект върху степените на превръщане на NO и N_2O (виж Kogel и гр.: фигура 3). Възможна комбинация на този вид катализатор с катализатора описан от Li и Arnot е неочевидна понеже, *inter alia*, оптималните температури са много различни (300 °C и 450-500 °C, съответно).

Perez-Ramirez и гр. [Appl. Catal. B, 25, 191-203, 2000] описват двуслойна катализаторна система предназначена за отстраняването на азотни окиси (NO и NO_2) от газов поток. В първия етап превръщането на NO_x става с помощта на катализатор Pt/AC в присъствието на пропен като редуциращ агент. Главният недостатък на такъв катализатор е, че по време на превръщането на NO става образуване на райски газ като главна реакция. Затова

Perez-Ramirez и гр. също изследват дали този образуван райски газ може да бъде ефективно превърнат в азот и кислород във втори етап в присъствието на пропен като се използва Fe-ZSM-5. Обаче, използването на тези два катализатори има недостатъка, че се използват два реактора понеже оптималните температурни обхвати за двата катализатора са раздалечени един от друг (Pt/AC: оптималната температура е приблизително 200 °C; Fe-ZSM-5 : > 430°C; виж също Perez-Ramirez и гр. : фигура 10). Истина е, че необходимата температура за катализатора Fe-ZSM-5 може да бъде понижена в някаква степен чрез доставяне на допълнителен пропен във втория реактор (продуктивния поток от първия реактор не за дълго съдържа някакъв пропен: виж страница 197, колоната от лявата страна, втори параграф; когато се достави пропен в реактора съдържащ Fe-ZSM-5 се открива по-висока степен на превръщане на N_2O ; виж страница 199, колоната от дясната страна, втори параграф), но не с достатъчно ниска цена.

Редукцията на N_2O с помоща на наситен въглеродород и Fe-зеолитен катализатор е описана в WO 99/49954. Предпочитаната температура при която този катализатор превръща N_2O е под 350°C. Нито е описано, нито подсказано, че този катализатор може да бъде използван заедно с друг катализатор за едновременно отстраняване на азотни окиси (NO и NO_2) и N_2O .

Превръщането на NO_x с използването на, *inter alia*, Со-зеолитов катализатор е описано в US 5 149 512. Там се разбира, че NO_x е смес от най-малко два азотни окиси, включващи райски газ (виж, например, колона 3, редове 55-59 и колона 4, редове 44-48). Обаче, фактът че в този патент не се използва NO_x се отнася до

N_2O е потвърден чрез по-късната публикация на Li и Arnot в Appl. Catal. B 3, 1993, на страница 56. Експериментите показват превръщания само на NO и превръщания на N_2O . US 5 149 512 не описва категорично дали такъв катализатор е способен да редуцира райски газ. Най-добрите степени на превръщане се получават при 450°C (виж US 5 149 512: таблица 2). Комбинация от този кобалтов катализатор за превръщане на NO с , например, гореспоменатия железен катализатор за превръщане на N_2O , на базата на описаните данни, дава катализаторна комбинация със съвсем различни работни температури за различните превръщания ($< 350^\circ\text{C}$ и 450°C , съответно) и вероятно дава степени на превръщане за NO, които са също ниски. Инцидентно, на базата на този патент (US 5 149 512) най-добре би било да се избере родиев катализатор за превръщане на NO (виж US 5 149 512: таблици 1, 2, 5, 8 и 9, от които би могло да се разбере, че в присъствието на CH_4 и O_2 родиевият катализатор дава степен на превръщане 55 %, сравнена съответно с 26, 34, 27 и 34 %).

Комбинация от иридиев катализатор и платинов катализатор е описана в US 5 997 830).

В US 5 524 432 е описана каталитична редукция на азотен окис (този термин включва райски газ; виж US 5 524 432: колона 5, редове 12-15) където се използва редуциращ агент който съдържа метан (виж US 5 524 432: претенция 1 и колона 4, редове 47-56). Споменава се, че предимството на този метод е че не се изисква амоняк (виж пример 11, редове 19-21). Каталитичната редукция е последвана от каталитично окисление на остатъчния метан във въглероден двуокис и вода. Катализаторът който се

използва за каталитичната редукция включва кристален зеолит с Si/Al при съотношение 2.5 или повече и зеолит съдържащ кобалтови, никелови, железни, хромни и/или магнезиеви катиони (виж колона 4, редове 37-46). Co-ZSM-5 е категорично описан в пример 5. Обаче, от US 5 524 432 квалифицираният специалист от областта не научава че катализаторът е подходящ за редукцията на райски газ.

Целта на настоящото изобретение е да се отстранят недостатъците описани по-горе. Затова изобретението се отнася до метод за едновременно отстраняване на азотни окиси и райски газ от газов поток съдържащ азотни окиси и райски газ, където са използвани първи катализатор който съдържа кобалт и, като носител, неорганичен метален окис, и втори катализатор който съдържа желязо и, като носител, неорганичен метален окис.

Открито е, че използване на специфична последователност (1. кобалт-съдържащ катализатор, 2. желязо-съдържащ катализатор) от катализатори дава по-добри резултати от, например, смес от двата катализатора или друга последователност. Затова изобретението, в частност, също се отнася до метод за едновременно отстраняване на азотни окиси и райски газ от газов поток съдържащ азотни окиси и райски газ, където :

(а) газовият поток съдържащ азотни окиси и райски газ взаимодейства с редуциращ газ, като редуциращия газ включва наситен въглеродород, в присъствието на първи катализатор който съдържа кобалт и, като носител, неорганичен метален окис,

(b) газообразният продукт от етап (а) взаимодейства с редуциращ газ, като редуциращия газ включва наситен

въглеродород, в присъствието на втори катализатор който съдържа желязо и, като носител, неорганичен метален окис.

Предимство на настоящото изобретение е, че едновременно отстраняване на азотни окиси и райски газ може ефективно да стане в широк температурен интервал. Друго предимство на настоящото изобретение е, че високи степени на превръщане могат да бъдат постигнати при ниски температури, даже при случая с високи GHSV (gas hourly space velocities) стойности. Освен това, не е необходимо да се доставя допълнително редуциращ газ в етап (b). Освен това, двата етапи (a) и (b) могат да бъдат изпълнени в един, тъй като не съществува необходимост да се загрява или охлажда газа между етапи (a) и (b). Използването в етап (a) на катализатор който съдържа кобалт и, като носител, неорганичен метален окис има предимството, че се получава допълнително N_2O .

(Първият) катализатор използван в етап (a) е за предпочитане кобалтов катализатор, който е описан в US 5 149 512 и който е въведен тук чрез цитиране. Казано е, че този катализатор е за предпочитане кристален зеолит който има съотношение силикон : алуминий 2.5 или по-голямо, зеолитът би могъл да се замени с ефективно количество кобалтов катион, за предпочитане Co^{2+} . Специално, зеолитът би могъл да се замени с 0.1 до 15 % (m/m) катион, базирани спрямо общото тегло на замещения зеолит.

Съгласно изобретението, след заместването с кобалт, зеолитът може след това също да бъде заместен с приблизително 0.01 до 2.0 % (m/m) допълнителен метал, базирани спрямо общото тегло на замещения зеолит, като споменатия допълнителен метал

е метал от третия период на групи 5 до 11 в Периодичната система на елементите. Замененият зеолит, освен това, би могъл да бъде импрегниран с 0.01 до 15 % (m/m), в частност 0.1 до 8.0 % (m/m), базирани спрямо общото тегло на импрегнирания, заместен зеолит, с анионен или неутрален материал който съдържа метал от група 5, 6, 7 или 11 на Периодичната система на елементите.

(Вторите) катализатори използвани в етап (b) са за предпочитане тези които са описани в WO 99/49954 и NL A 1 012 983 и които са въведени тук чрез цитиране. Казано е, че този катализатор е за предпочитане кристален зеолит който има съотношение $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ по-малко от 100, за предпочитане по-малко от 65 и в частност по-малко от или равно на 40, че зеолитът би могъл да се замести с ефективно количество от железен катион, за предпочитане Fe^{2+} . За предпочитане зеолитът е най-малко частично заместен с $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Предпочитан вариант на катализатора използван в етап (b) е Fe-ZSM-5. Катализаторът използван в етап (b) също може да бъде активиран катализатор, катализаторът се активира с един или повече благородни метали, благородният метал за предпочитане е рутений, родий, паладий, злато или платина. За предпочитане се използва активиран с паладий Fe-ZSM-5 катализатор.

Предпочитани варианти на зеолитни носители включват видовете MOR и MFI. Зеолитите могат да бъдат използвани в натриева, калиева, амониева или водородна форма. Зеолитът, противоположно натоварения йон и също съотношението Si/Al могат да бъдат подходящо избрани от квалифицирания специалист в областта. Това е описано, *inter alia*, в стандартни разработки за

зеолити и също в US 5 149 512 и WO 99/49954 и определен брой други цитирани документи.

Съгласно изобретението етапите (a) и (b) се извършват в един реактор, двата катализатора се използват в серии подредени в слоеве.

За предпочитане редуциращия газ е метан, пропан, природен газ, n-бутан или LPG (където LPG е смес съдържаща пропан и бутан). Моларното съотношение на добавения редуциращ агент по отношение на сумата от концентрациите на райски газ и азотни окиси е 0.1 до 100 и за предпочитане 0.1 до 20.

Методът съгласно изобретението, за предпочитане се извършва при температура от 150 °C до 700 °C и в частност от 250 °C до 600 °C. Налягането, за предпочитане, е 1 до 50 bar absolute (bara) и в частност 1 до 15 bar absolute.

Изобретението също се отнася до катализаторна система за едновременно отстраняване на азотни окиси и райски газ от газов поток съдържащ азотни окиси и райски газ посредством редуциращ агент, която катализаторна система включва първи и втори катализатор както е описано по-горе.

Катализаторната система може да бъде използвана за обработването на отпадъчни газове от инсталация за азотна киселина.

Кратко описание на фигурите

Фиг. 1: Превръщане на NO_x чрез катализатор I (Co-ZSM-5), катализатор II (Fe-ZSM-5) и серийна комбинация от двата.

Фиг. 2: Превръщане на N_2O чрез катализатор I (Co-ZSM-5), катализатор II (Fe-ZSM-5) и серийна комбинация от двата.

Фиг. 3: Превръщане на NO_x чрез катализатор I (Co-ZSM-5) и катализатор III (Pd-Fe-ZSM-5) както смес и серийна комбинация.

Фиг. 4: Превръщане на N_2O чрез катализатор I (Co-ZSM-5) и катализатор III (Pd-Fe-ZSM-5) както смес и серийна комбинация.

Фиг. 5: Превръщане на NO_x и N_2O чрез стифиран катализаторен слой от катализатор IV (III(Co-Pd-MOR) и III(Pd-Fe-ZSM-5) като се използва CH_4 като регулиращ газ.

Примери

Катализатори

Пример 1

Зеолит заместен с кобалт се получава чрез заместване на 100 g Na-ZSM-5 (Alsi Penta SN 27, изсушен за 24 часа при 125°C) с разтвор на 29.2 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck) в 3 литра вода за 24 часа при 80°C . След това катализаторът се промива с вода, изсушава се и се калцинира за 5 часа при 550°C . Катализаторът е зареден с 2.7 % (m/m) кобалт.

Пример 2

Зеолит заместен с желязо се получава чрез добавяне на 100 g NH_4 -ZSM-5 прах (Alsi Penta SM 27, изсушен за 24 часа при 125°C) към разтвор на 38.9 g $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck) в 3 литра

вода. След това става йонообмен за 24 часа при 80 °C. След промиване с вода, катализаторът се изсушава за 16 часа при 80 °C и се калцинира за 5 часа при 550 °C. Катализаторът е зареден с 2.3 % (m/m) желязо.

Пример 3

Активиран катализатор се получава чрез импрегниране на 100 g катализатор съгласно пример 2 с 3.1 g разтвор на $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ (10 % (m/m) в азотна киселина, Aldrich) в омекотена вода така, че порите на материалната база са прецизно запълнени (така нареченото “начално умокрящо импрегниране”). Концентрацията на благородния метал предшественик се нагласява така, че тегловния процент на Pd 0.15 да се базира на общото тегло на получения катализатор. Накрая катализаторът се суши 16 часа при 80 °C и се калцинира в продължение на 5 часа при 550 °C. Катализаторът е зареден с 2.7 % (m/m) желязо и 0.15 % (m/m) паладий.

Изследване на апаратура

Взаимодействието на NO, NO₂ и N₂O с пропан се изследва в автоматизирано поточно устройство. Въвеждат се газовете N₂, въздух, NO, NO₂, N₂O и пропан и парциалните налягания (виж таблица 2) се контролират посредством калибрани управляващи устройства за количеството на потока (Brooks). Водата се добавя чрез управляващо устройство Liquiflow и контролиран изпарителен смесител (Bronkhorst). Анализ на изходящите газове се осъществява посредством калибриран спектрофотометър FTIR (Elsag, Bailey, Hartmann & Braun, модел MB 100). Катализаторите се пресоват за да образуват таблетка,

смилат се и се пресяват. Катализаторните частици са в реактор от неръждаема стомана. Газовете се пропускат през предварително загрят сектор преди да влезат в контакт с катализатора.

Температурата се измерва посредством термодвойки на входния отвор и на изходния отвор на катализаторното легло.

Температурата на входния отвор на катализаторното легло е дадена в резултатите от изследването. Налягането в изследваното устройство може да бъде от 1 до 5 bar absolute (bara). Газовият носител в примерите е N_2 .

Пример 4

В тези експерименти са определени степените на превръщане на NO , NO_2 и N_2O чрез стифиран слой на следните катализатори: етап (а) Co-ZSM-5 съгласно пример 1 (катализатор I) и етап (b) Fe-ZSM-5 съгласно пример 2 (катализатор II).

Условията са дадени в таблица 1, газовите състави в таблица 2 и степените на превръщане в таблица 3.

Таблица 1

Обем	10 ml
Поток	5 l/min
GHSV	30000 l/h
p	1 bara

Таблица 2

N_2O	1500 ppm	H_2O	0.5 %
NO	500 ppm	O_2	2.5 %
NO_2	0 ppm	C_3H_8	1500 ppm

Изходният материал във всички изследвания е газовата смес в таблица 2 (освен ако е изложено друго). Изследвания също се осъществяват като се използва смес от NO и NO₂ вместо NO като изходен материал. При тези изследвания се получават сравними резултати.

Таблица 3

катализ. кат. слой	II 10 ml		I 10 ml		I + II 10 + 10 ml	
T (°C)	N ₂ O (%) NO _x (%)		N ₂ O (%) NO _x (%)		N ₂ O (%) NO _x (%)	
280	18	46	0	3	39	58
309	66	47	0	15	86	62
338	90	39	1	44	98	72
368	98	30	9	88	100	94
399	100	23	59	99	100	100
431	100	17	85	99	100	98
462	100	13	96	95	100	94
491	100	11	99	88	100	88

Резултатите в таблица 3 са показани графично на фигури 1 и 2, от които е ясно, че едновременно ефективно превръщане на NO_x и N₂O е възможно само с катализаторната комбинация.

Пример 5

Възможно е да се използват кобалтовите и железните катализатори като смес. Сравнителен пример е даден по-долу в който степените на превръщане на NO_x и N₂O, в реактор в който

катализаторите присъстват като смес, са сравними със степените на превръщане чрез стифиран слой на катализаторната система от настоящото изобретение. Условията са дадени в таблица 4 и резултатите от изследването са показани в таблица 5. В експеримента са използвани газовата смес от таблица 2 и катализаторите I (Co-ZSM-5 съгласно пример 1) и III (Pd-Fe-ZSM-5 съгласно пример 3).

Таблица 4

Обем	12.5 ml
Поток	5 l/min
GHSV	24000 l/h
p	4 bara

Таблица 5

I	2.5 ml			
III	10 ml			
Конфигурация	Смес		Стиф	
T (°C)	N ₂ O (%) NO _x (%)		N ₂ O (%) NO _x (%)	
210	0	34	0	34
235	0	53	1	55
265	36	80	57	67
297	78	71	82	56
325	93	63	95	59
353	99	56	99	81
382	100	50	100	91
410	100	43	100	93
440	100	38	100	93
469	100	36	100	92
500	100	37	100	90

Резултатите от изследването от таблица 5 са показани на фигури 3 и 4. Може да се разбере от тези резултати, че превръщането на N_2O при тези условия е изгодно за стиф конфигурацията, специално при по-ниски температури. Превръщането на NO_x показва съществена разлика. Приблизително до над $250^\circ C$ степента на превръщане на NO_x за сместа се увеличава с увеличаване на температурата; над тази температура степента на превръщане на NO_x намалява. Пълно превръщане е невъзможно като се използва смес от Co и Fe катализатори. Изненадващо, конфигурацията стиф при тези условия дава действително пълно превръщане приблизително над $380^\circ C$.

Пример 6

В този пример са сравнени различни последователности от катализатори I и II (виж пример 4). Условията са дадени в таблица 6 и резултатите в таблица 7. Газовият състав е както в пример 4. Може ясно да се разбере от таблица 7, че много по-добри резултати се получават с последователността I - II, което може да се види в частност от степента на превръщане на NO_x .

Таблица 6

Обем	0.3	ml
Поток	0.15	l/min
GHSV	30000	l/h
p	1	bara

Таблица 7

	I	0.15 ml	II	0.15 ml
	II	0.15 ml	I	0.15 ml
T (°C)	N ₂ O (%)	NO _x (%)	N ₂ O (%)	NO _x (%)
300	6	29	3	29
320	23	38	16	40
340	63	47	52	56
359	88	48	82	64
378	98	67	95	60
396	100	88	100	53
414	99	93	100	41
433	98	92	100	26
451	87	99	100	16
489	99	94	100	6

Пример 7

В този пример е определен ефектът от добавянето на катализатор III върху концентрацията на CO. Катализатор III е катализатор II с 0.15 % (m/m) Pd съгласно пример 3.

Може да се разбере, че заместване на половината от катализатор II с катализатор III води до значителна редукция на емисията на CO (виж таблица 8 за условията и таблица 9 за резултатите). Степената на превръщане на NO_x и N₂O е неблагоприятно засегната от добавянето на катализатор III. Газовият състав е както в пример 4.

Таблица 8

Обем	20 ml
Поток	5 l/min
GHSV	15000 l/h
p	1 bara

Таблица 9

Тем.	I 10 ml II 10 ml				I 10 ml II 5 ml III 5 ml			
	Емисия		Превръщане		Емисия		Превръщане	
T(°C)	CO (ppm)	C ₃ H ₈ (ppm)	N ₂ O (%)	NO _x (%)	CO (ppm)	C ₃ H ₈ (ppm)	N ₂ O (%)	NO _x (%)
288	1588	561	39	58	111	494	48	54
316	1799	254	86	62	78	206	88	59
345	1816	159	98	72	61	106	99	73
375	1540	59	100	94	43	42	100	88
407	714	4	100	100	28	6	100	96
437	284	0	100	98	17	0	100	96
466	147	0	100	94	11	0	100	92
495	114	0	100	88	7	0	100	87

Пример 8

В този пример е показано, че като се използва комбинацията от катализатори I и III са възможни степени на превръщане на NO_x и N₂O без неблагоприятно образуване на CO. В този пример е показано също, че високи степени на превръщане на NO_x и N₂O са възможни със скоростно поле което е двукратно по-

високо (30000 h^{-1} вместо 15000 h^{-1}). Условията и резултатите са дадени, съответно, в таблици 10 и 11. Газовият състав е както в пример 4.

Таблица 10

Обем	10 ml
Поток	5 l/min
GHSV	30000 l/h
p	4 bara

Таблица 11

Кам.	I 5 ml II 2.5 ml III 2.5 ml		I 5 ml III 5 ml	
	N ₂ O (%)	NO _x (%)	N ₂ O (%)	NO _x (%)
288	54	67	57	57
316	82	72	85	77
345	94	82	86	97
375	97	88	87	99
407	99	90	95	99
437	100	90	100	98
466	100	88	100	95
495	100	86	100	91

Пример 9

В този пример е определен ефекта от налягането. Открито е, че повече NO_x и N₂O се превръщат при по-високо налягане. Ефектът за NO_x е повече подчертан при ниска температура. Емисията на CO е по-малка при по-високо налягане.

Условията са резюмирани в таблица 12 и резултатите в таблица 13. Газовият състав е както в пример 4.

Таблица 12

I 10 ml	Обем	20 ml
II 5 ml	Помок	5 l/min
III 5 ml	GHSV	15000 l/h
	p	1 до 4 bara

Таблица 13

Над.	1 bara			2 bara			4 bara		
T(°)	CO (ppm)	N ₂ O(%)	NO _x (%)	CO (ppm)	N ₂ O(%)	NO _x (%)	CO (ppm)	N ₂ O(%)	NO _x (%)
288	111	48	54	69	72	68	22	81	82
316	78	88	59	23	95	67	13	98	89
345	61	99	73	17	100	78	10	100	97
375	43	100	88	12	100	90	8	100	99
407	28	100	96	7	100	96	7	100	99
437	17	100	96	4	100	96	5	100	98
466	11	100	92	4	100	94	4	100	96
495	7	100	87	4	100	90	3	100	93

Пример 10

В този пример е описана реакцията където за Co катализатор се избира морденитов носител вместо носителя ZSM-5 (виж пример 1). Метан също се избира вместо пропан (виж таблица 2). За тази реакция първо се получава катализатор IV, Co-морденит, чрез импрегниране на 5 g MOR (морденит от Zeolyst CBV 21A) с

1 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в разтвор (гъстота 1.34 g/ml). Катализаторът се активира с малко количество Pd (0.37 % (m/m) Pd). Крайната концентрация на Co е 2.2 % (m/m).

Както е описано по-горе, използва се реактор съдържащ стифиран слой, първият катализатор в този пример е катализатора Co-Pd-MOR (катализатор IV) и вторият катализатор е катализатора Pd-Fe-ZSM-5 от пример 3 (катализатор III). Условиата са дадени в таблица 14. Газовият състав е показан в таблица 15.

Таблица 14

Обем	30 ml
Поток	5 l/min
GHSV	10000 l/h
p	4 bara

Таблица 15

N_2O 1500 ppm	H_2O 0.5 %
NO 500 ppm	O_2 2.5 %
NO_2 0 ppm	CH_4 2500 ppm

Резултатите от изследването са дадени в таблица 16 и изобразени графично на фигура 5.

Таблица 16

IV		15 ml
III		15 ml
T(° C)	N ₂ O(%)	NO _x (%)
290	20	1
317	27	8
345	45	33
374	71	76
404	91	97
433	96	96
463	92	100

От тези данни може да се разбере, че високи степени на превръщане до действително завършени превръщания могат също да бъдат постигнати с метан в широк температурен интервал.

ПАТЕНТНИ ПРЕТЕНЦИИ

1. Метод за едновременно отстраняване на азотни окиси и райски газ от газов поток съдържащ азотни окиси и райски газ, където се използват първи катализатор, който съдържа кобалт и, като носител, неорганичен метален окис, и втори катализатор който съдържа желязо и, като носител, неорганичен метален окис.

2. Метод съгласно претенция 1, където:

(а) газовият поток съдържащ азотни окиси и райски газ взаимодействува с редуциращ газ, като редуциращия газ включва наситен въглеродород, в присъствието на първи катализатор,

(b) газообразният продукт от етап (а) взаимодействува с редуциращ газ, като редуциращия газ включва наситен въглеродород, в присъствието на втори катализатор.

3. Метод съгласно претенция 1 или 2, където етапи (а) и (b) се извършват в един реактор.

4. Метод съгласно една от предшестващите претенции, където неорганичния метален окис е зеолит.

5. Метод съгласно една от предшестващите претенции, където редуциращия газ е метан, пропан, природен газ, n-бутан или LPG.

6. Метод съгласно претенция 4, където носителът за първия катализатор е кристален зеолит в който съотношението силикон : алуминий е 2.5 или повече.

7. Метод съгласно претенция 4, където носителят за втория катализатор е кристален зеолит в който съотношението $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ е по-малко от 100, за предпочитане по малко от 65 и в частност по-малко или равно на 40.

8. Метод съгласно една от предшестващите претенции, където втория катализатор обхваща активиран катализатор.

9. Метод съгласно претенция 8, където активирания катализатор е активиран с Pt, Pd, Ru, Au или Rh.

10. Катализаторна система за едновременно отстраняване на азотни окиси и райски газ от газов поток съдържащ азотни окиси и райски газ посредством редуциращ газ, където катализаторната система съдържа първи катализатор, който включва кобалт и, като носител, неорганичен метален окис, и и съдържа втори катализатор който включва желязо и, като носител, неорганичен метален окис.

11. Катализаторна система съгласно претенция 10, където катализаторите присъстват на серии в един реактор.

12. Катализаторна система съгласно претенция 10 или 11, където неорганичния метален окис е зеолит.

13. Катализаторна система съгласно една от претенции 10 - 12, където носителят за първия катализатор е кристален зеолит в който съотношението силикон : алуминий е 2.5 или повече.

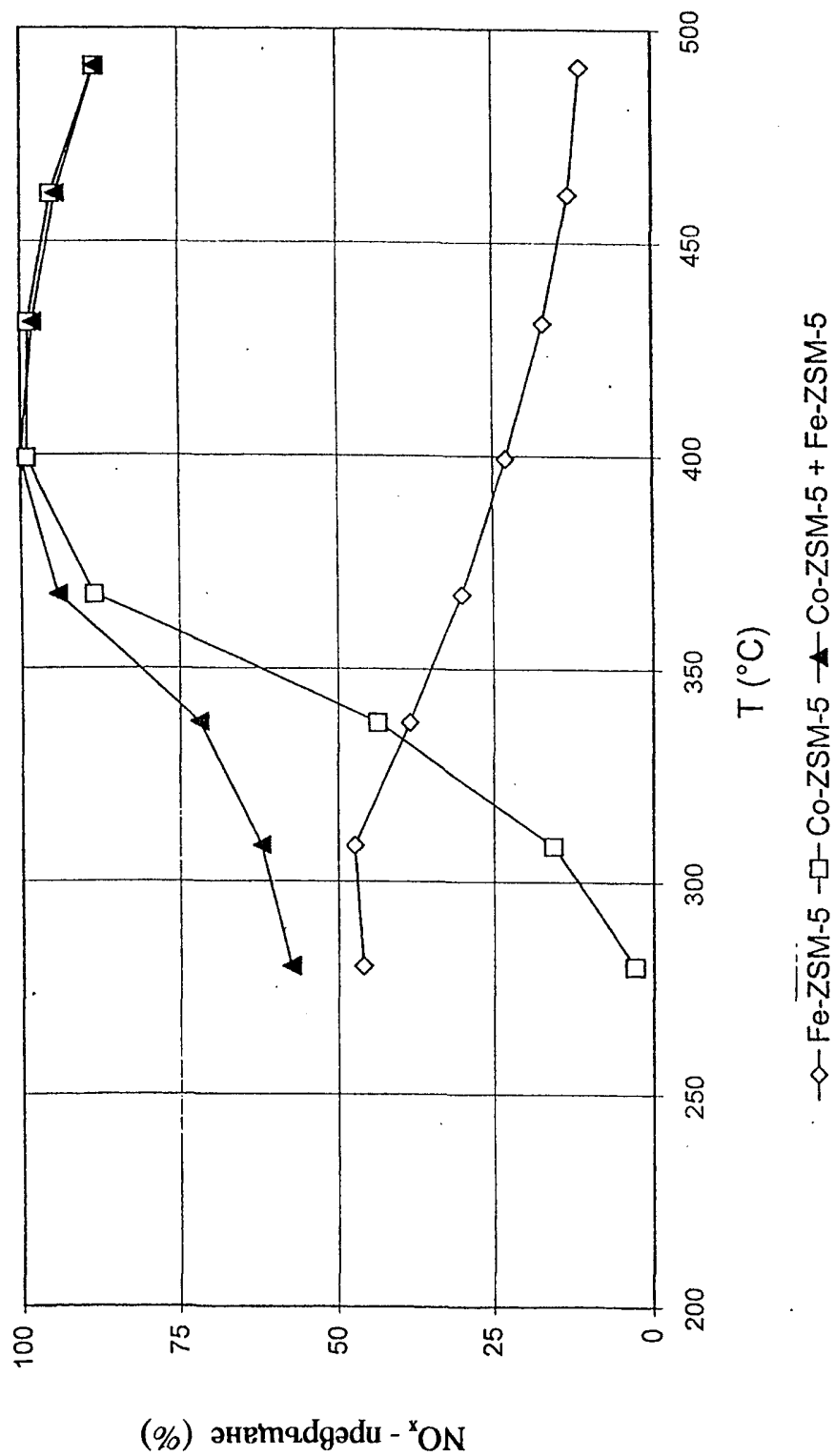
14. Катализаторна система съгласно една от претенции 10 - 13, където носителя за втория катализатор е кристален зеолит в който съотношението $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ е по-малко от 100, за предпочитане по малко от 65 и в частност по-малко или равно на 40.

15. Катализаторна система съгласно една от претенции 10-14, където втория катализатор обхваща активиран катализатор.

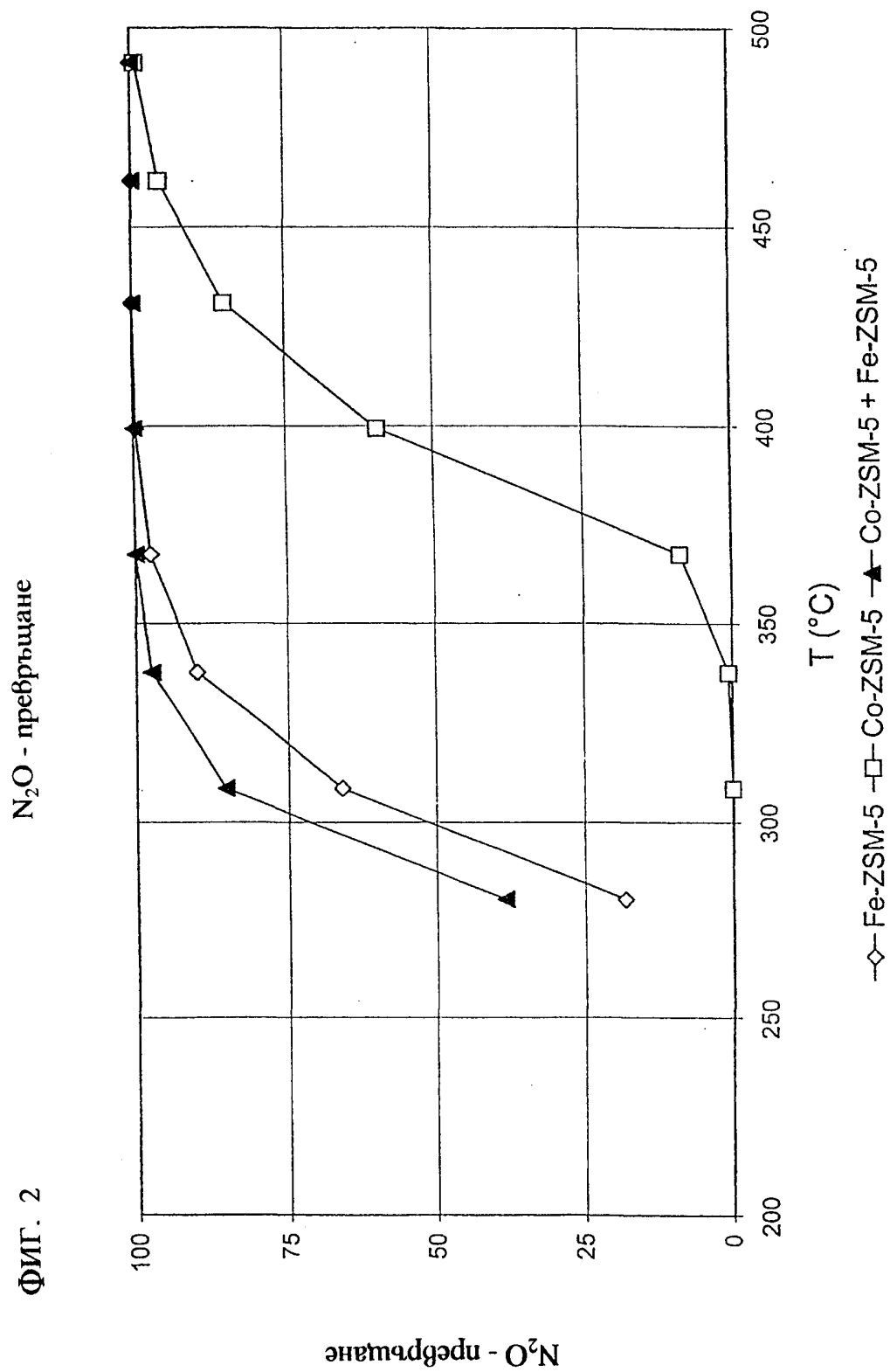
16. Катализаторна система съгласно претенция 15, където активирания катализатор е активиран с Pt, Pd, Ru, Au или Rh.

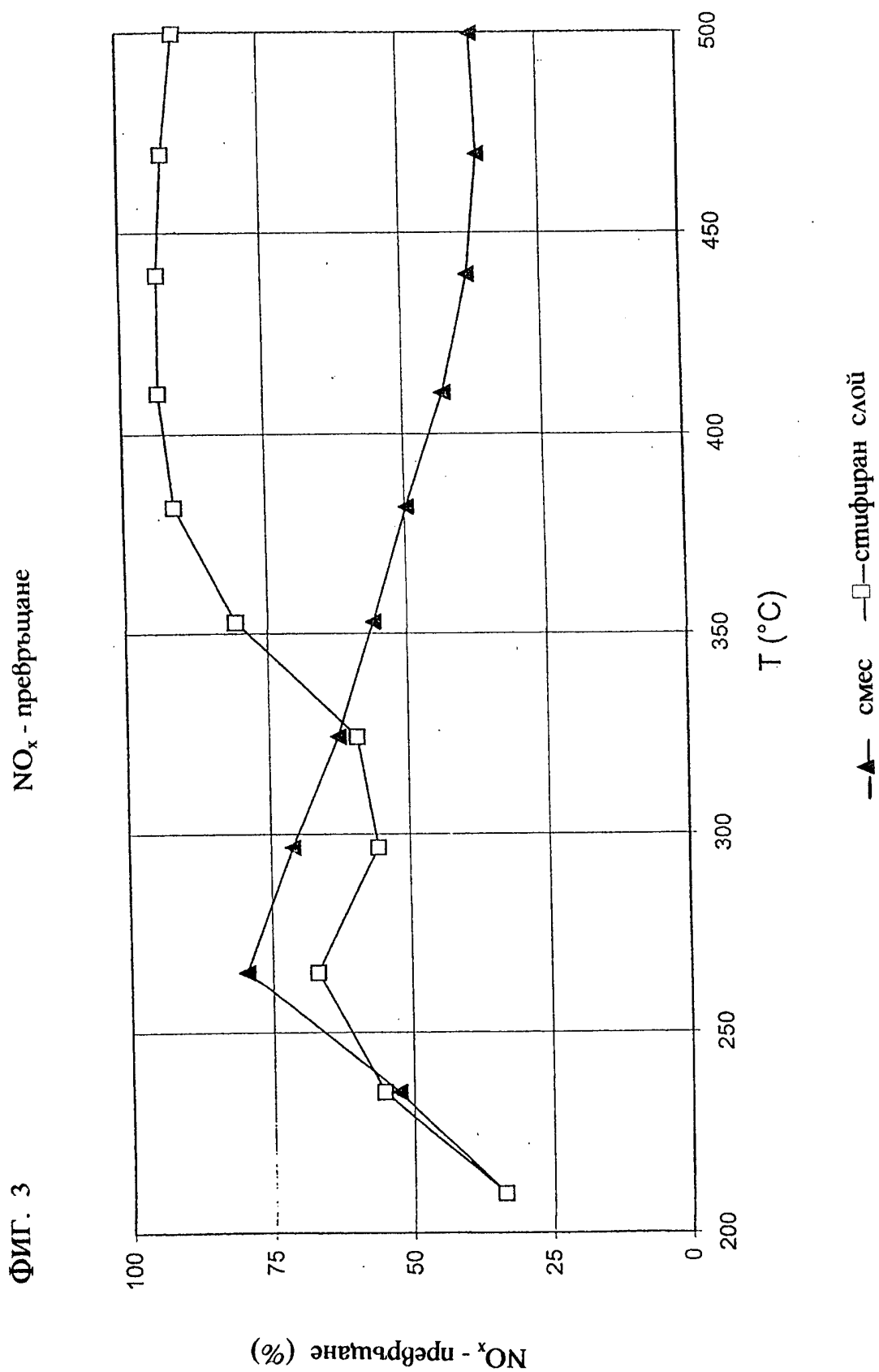
17. Използване на катализаторната система съгласно една от претенции 10-16 за обработването на отпадъчни газове от инсталация за азотна киселина.

ФИГ. 1

 NO_x - превръщане

2/5

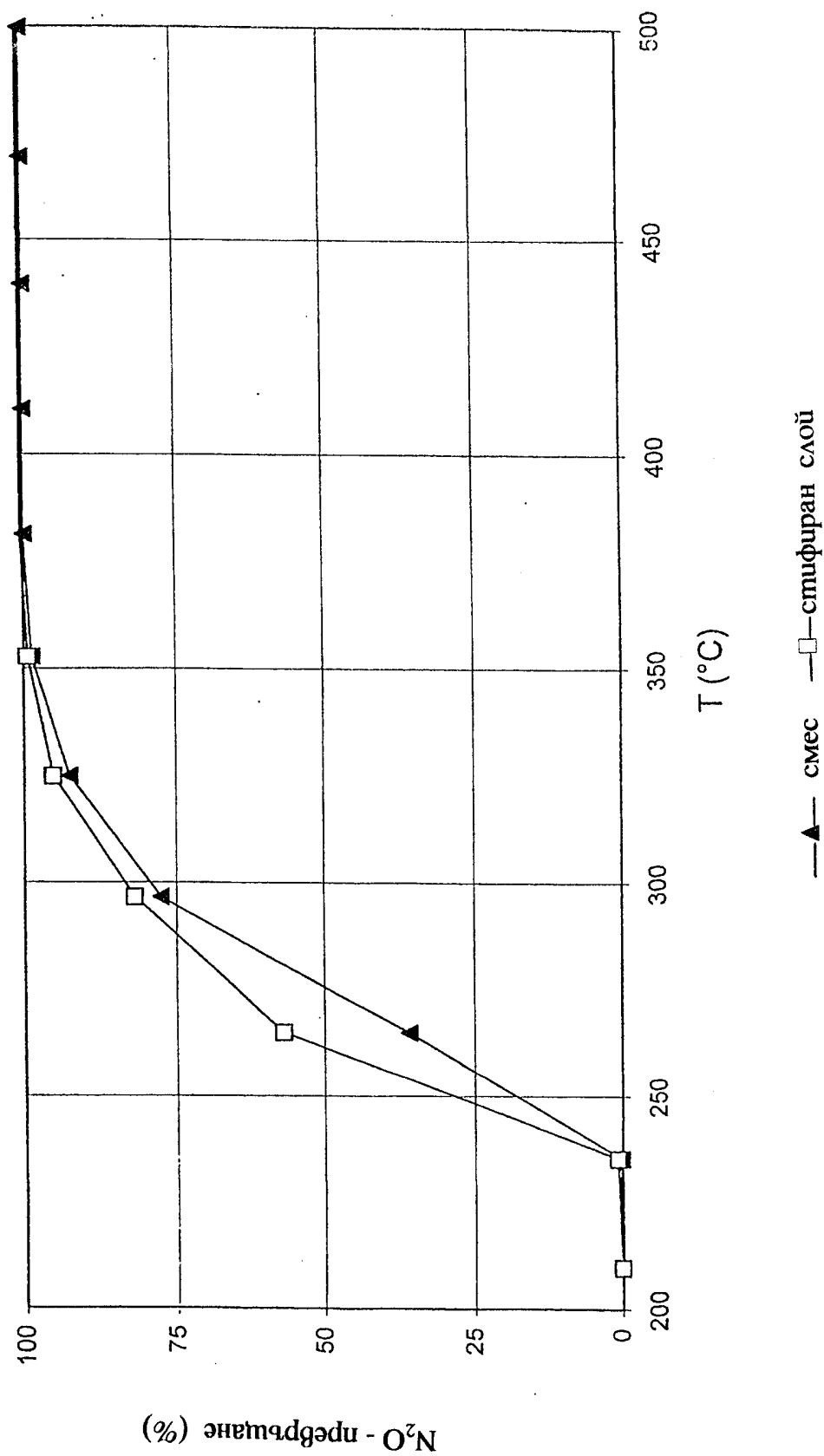




4/5

ФИГ. 4

N_2O - превръщане



5/5

ФИГ. 5
Превръщане на NO_x и N_2O с CH_4 