

(12) 实用新型专利

(10) 授权公告号 CN 202155145 U

(45) 授权公告日 2012. 03. 07

(21) 申请号 201020684317. 9

B01D 53/56(2006. 01)

(22) 申请日 2010. 12. 28

(30) 优先权数据

102010022775. 7 2010. 06. 04 DE

(73) 专利权人 犹德有限公司

地址 德国多特蒙德

(72) 发明人 迈因哈德·施韦费尔

米夏埃尔·格罗夫斯

克里斯汀·佩尔班特

罗尔夫·西费特

(74) 专利代理机构 北京德恒律师事务所 11306

代理人 熊须远 陆鑫

(51) Int. Cl.

B01D 53/90(2006. 01)

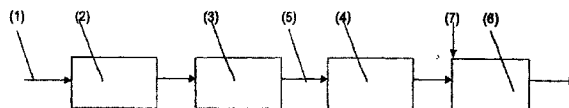
权利要求书 2 页 说明书 15 页 附图 3 页

(54) 实用新型名称

用于去除 NO<sub>x</sub> 和 N<sub>2</sub>O 的装置

(57) 摘要

本实用新型涉及一种装置,其包括下列组成部分:A) 装置(2),用于调节含有 NO<sub>x</sub>和 N<sub>2</sub>O 的气体(1)的含水量;B) 设置在装置(2)的下游的用于降低气流的 N<sub>2</sub>O- 含量的 DeN<sub>2</sub>O- 阶段(3),含有载有铁的沸石- 催化剂;C) 设置在 DeN<sub>2</sub>O- 阶段(3)的下游的冷却装置(4),用于对离开 DeN<sub>2</sub>O- 阶段的气流(5)进行冷却;D) 设置在冷却装置(4)的下游的 DeNO<sub>x</sub>- 阶段(6),含有用于降低气流的 NO<sub>x</sub>- 含量的 SCR- 催化剂;和 E) 输入管道(7),用于将用于 NO<sub>x</sub>的还原剂引入到离开 DeN<sub>2</sub>O- 阶段的气流(5)中,该输入管道设置在 DeN<sub>2</sub>O- 阶段(3)的出口和 DeNO<sub>x</sub>- 阶段(6)的催化剂前方的上游之间。



1. 一种用于去除  $\text{NO}_x$  和  $\text{N}_2\text{O}$  的装置,用于降低在含有  $\text{NO}_x$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  和水的所述气体中的  $\text{NO}_x$  和  $\text{N}_2\text{O}$  的含量,所述装置包括下列组成部分:

A) 装置 (2),用于调节含有  $\text{NO}_x$  和  $\text{N}_2\text{O}$  的所述气体 (1) 的含水量;

B) 在所述装置 (2) 的下游设置的用于降低气流的  $\text{N}_2\text{O}$ - 含量的  $\text{DeN}_2\text{O}$ - 阶段 (3),含有载铁沸石催化剂;

C) 在所述  $\text{DeN}_2\text{O}$ - 阶段 (3) 的下游设置的冷却装置 (4),用于冷却离开所述  $\text{DeN}_2\text{O}$ - 阶段的所述气流 (5);

D) 在所述冷却装置 (4) 的下游设置的  $\text{DeNO}_x$ - 阶段 (6),含有用于降低所述气流的  $\text{NO}_x$ - 含量的  $\text{DeNO}_x$ - 催化剂;和

E) 输入管道 (7),将用于  $\text{NO}_x$  的还原剂引入到离开所述  $\text{DeN}_2\text{O}$ - 阶段的所述气流 (5) 中,所述输入管道设置在所述  $\text{DeN}_2\text{O}$ - 阶段 (3) 的出口和所述  $\text{DeNO}_x$ - 阶段 (6) 的所述  $\text{DeNO}_x$ - 催化剂前的上游之间。

2. 根据权利要求 1 所述的装置,其特征在于,用于离开所述  $\text{DeN}_2\text{O}$ - 阶段的所述气流 (5) 的所述冷却装置 (4) 与用于含有  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_x$  和水的所述气体 (1) 的加热装置 (8) 热连接,目的是在将所述气体 (1) 引入到所述  $\text{DeN}_2\text{O}$ - 阶段 (3) 之前对所述气体进行加热以及在将所述气流 (5) 引入到所述  $\text{DeNO}_x$ - 阶段 (6) 之前对离开所述  $\text{DeN}_2\text{O}$ - 阶段的所述气流进行冷却,所述升温装置是热交换器。

3. 根据权利要求 2 所述的装置,其中所述升温装置是热回收器。

4. 根据前述权利要求 1 所述的装置,其特征在于,所述装置 A) 是燃烧器 (9),所述燃烧器 (9) 的废气 (15) 被引入到含有  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_x$  和水的所述气体 (1) 中。

5. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的装置,其特征在于,在所述升温装置 (8) 的上游,从用于含有  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_x$  和水的所述气体 (1) 的所述输入管道引出溢流管 (13),利用所述溢流管,全部的所述气体 (1) 或一部分所述气体 (1) 可以旁路越过所述升温装置 (8);以及所述溢流管 (13) 配有阀 (14),利用所述阀可以控制所述气体 (1) 的旁路越过所述升温装置 (8) 的部分。

6. 根据权利要求 1 所述的装置,其特征在于,在所述  $\text{DeNO}_x$ - 阶段 (6) 的所述催化剂之前设置有输入管道 (7),将用于  $\text{NO}_x$  的还原剂引到从所述  $\text{DeN}_2\text{O}$ - 阶段 (3) 中逸出的所述气流 (5) 中。

7. 根据权利要求 6 中所述的装置,其中在所述气流的所述输入管道中,在所述输入管道 (7) 的下游的所述  $\text{DeNO}_x$ - 阶段中设置有混合器。

8. 根据权利要求 5 所述的装置,其特征在于,在所述  $\text{DeN}_2\text{O}$ - 阶段 (3) 的所述催化剂之前设置有输入管道 (17),将用于  $\text{NO}_x$  的还原剂引入到含有  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_x$  和水的所述气体 (1) 中。

9. 根据权利要求 8 中所述的装置,其中在所述气体的所述输入管道中,在所述输入管道 (17) 的下游的所述  $\text{DeN}_2\text{O}$ - 阶段中设置有混合器。

10. 根据前述权利要求 1 所述的装置,其特征在于,保护床与所述  $\text{DeN}_2\text{O}$ - 阶段 (3) 的所述载铁沸石催化剂串联连接,所述保护床由成型体组成。

11. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的装置,其特征在于,在所述  $\text{DeNO}_x$ - 阶段 (6) 中的所述  $\text{DeNO}_x$ - 催化剂是过渡金属 SCR- 催化剂或载铁沸石或载铜沸石。

12. 根据前述权利要求中 1 所述的装置,其特征在于,在所述  $\text{DeN}_2\text{O}$ - 阶段 (3) 中和在所

述 DeNO<sub>x</sub>-阶段 (6) 中设置了不同的催化器。

13. 根据权利要求 1 所述的装置,其特征在於,所述冷却装置是热回收器。

14. 根据权利要求中 1-4 中任一项所述的装置,其特征在於,在所述 DeN<sub>2</sub>O-阶段之前是保护床,所述保护床含有成型体。

## 用于去除 NO<sub>x</sub> 和 N<sub>2</sub>O 的装置

### 技术领域

[0001] 本实用新型涉及一种用于催化去除 NO<sub>x</sub> 和 N<sub>2</sub>O 的装置。

### 背景技术

[0002] 在许多方法中、例如燃烧方法中或者在工业制造硝酸或己内酰胺时产生了带有一氧化氮 NO、二氧化氮 NO<sub>2</sub> (共同称为 NO<sub>x</sub>) 以及一氧化二氮 N<sub>2</sub>O 的废气。NO 和 NO<sub>2</sub> 长时间以来作为具有有毒的成分的化合物是已知的 (酸雨、烟雾 - 形成) 并且在世界范围内确定了对于其最大允许的排放的极限值, 而在近年以来一氧化二氮也更多地成为环境保护的焦点, 这是因为其以不可忽略的规模减少了同温层的臭氧和促进了温室效应。因此出于环境保护的原因, 急需技术解决方案以共同去除一氧化二氮排放和 NO<sub>x</sub>- 排放。

[0003] 为了一方面去除 N<sub>2</sub>O 和另一方面去除 NO<sub>x</sub>, 已经已知了许多可能性。

[0004] 在 NO<sub>x</sub>- 还原中, NO<sub>x</sub> 的选择性的催化还原 (SCR) 借助于氨气在含有钒的 TiO<sub>2</sub>- 催化剂存在的情况下加以强化 (参看例如 G. Ertl, H. Knoezinger J. Weitkamp :Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol. 4, Seiten 1633-1668, VCH Weinheim(1997))。这可以根据催化剂的情况在温度为大约 150°C 至大约 450°C 时进行并且在技术标准方面优选地在 200°C 和 400°C、特别是在 250°C 和 350°C 之间运行。它是从工业方法的废气中的 NO<sub>x</sub>- 降低的大多情况下使用的变型并且能够实现 NO<sub>x</sub>- 降低超过 90%。

[0005] 同样, 基于沸石 - 催化剂出现了用于还原 NO<sub>x</sub> 的方法, 其在应用不同的还原剂的情况下运行。除了 Cu- 置换的沸石 (参看例如 EP-A-914, 866) 之外, 首要地含铁的沸石对于实际应用来说也显示出有利之处。

[0006] 因此 US-A-5, 451, 387 描述了一种用于通过铁置换的沸石利用 NH<sub>3</sub> 来选择性催化还原 NO<sub>x</sub> 的方法, 其优选地当温度在 200°C 和 550°C 之间时, 特别是在 400°C 运行。

[0007] EP-A-756, 891 描述了一种用于借助于 NH<sub>3</sub> 在存在蜂房形的含铁的 ZSM-5- 沸石的载体的情况下还原 NO<sub>x</sub> 的方法。作为 Fe- 沸石 - 催化剂相对于传统的 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> 的优点, 基于此的 DeNO<sub>x</sub>- 催化剂在此同样也列举出扩大的、从 200°C 至 600°C 的温度范围。

[0008] 然而, Fe- 沸石 - 催化剂对于 NO<sub>x</sub>- 还原的缺点在于其可用性以及价格。后者与广泛使用和建立的、基于 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> 的 DeNO<sub>x</sub>- 催化剂相比沉积明显更高。

[0009] 与废气中的 NO<sub>x</sub>- 降低相区别 (其多年以来在技术中设立), 对于 N<sub>2</sub>O- 去除存在着仅仅少量的技术方法, 其大多为 N<sub>2</sub>O 的热降低或催化降低而设计。对于证实为原则上适于降低和还原一氧化二氮的催化剂的概述由 Kapteijn et al. (Kapteijn F. et al., Appl. Cat. B:Environmental 9(1996)25-64) 给出。将一氧化二氮催化分解为 N<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 在此相对于利用选择的还原剂、如 NH<sub>3</sub> 或碳氢化合物进行的催化还原来说优点在于, 即无需用于还原剂的消耗的费用。然而, 有效的 N<sub>2</sub>O- 降低基于催化分解, 与 N<sub>2</sub>O- 还原或也与 NO<sub>x</sub>- 还原相反, 仅仅当温度高于 400°C 时, 优选高于 450°C 时才是有效的。

[0010] 另一方面, 表现得特别合适将 N<sub>2</sub>O 催化分解为 N<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 的是载有过渡金属的沸石 - 催化剂 (US-A-5, 171, 553)。

[0011] 作为特别有利的,例如在 EP-A-955,080 或 WO-A-99/34,901 中描述了载有铁的沸石-催化剂。Fe-沸石-催化剂对于  $N_2O$ -分解的活性在此通过同时存在有  $NO_x$  而显著地升高,例如在下列文献中加以学术上的描述:Koegel et al.in Catalysis Communications 2273-276(2001) 或 Perez-Ramirez et al.in Journal of Catalysis 208,211-223(2003)。

[0012] 基于利用  $NH_3$ (在  $DeNO_x$ -阶段中)对  $NO_x$  的催化还原以及基于通过含铁的沸石-催化剂(在  $DeN_2O$ -阶段中)将  $N_2O$  催化分解为  $N_2$  和  $O_2$  的组合去除也在专利文献中描述。

[0013] 因此例如 DE 10 001 541B4 提出了一种用于从硝酸产品的剩余气体中去除  $NO_x$  和  $N_2O$  的方法,其中需要净化的废气首先通过  $DeNO_x$ -阶段并且而后则通过引入含铁的沸石-催化剂的  $DeN_2O$ -阶段。在  $DeNO_x$ -阶段中这样减少  $NO_x$ -含量,即优化的  $NO_x/N_2O$  比例调节至 0.001-0.5,该比例引起了在后续的  $DeN_2O$ -阶段中的加速的  $N_2O$ -分解。

[0014] 方法阶段的所选择的顺序在此从方法技术和方法技术的角度来看都是非常有利的,这是因为该方法设置在硝酸产品的剩余气体中,在上升的温度曲线中的吸收塔和剩余气体涡轮之间;也就是说剩余气体首先在进入  $DeNO_x$ -阶段之前具有低的进入温度,该进入温度  $< 400^\circ C$ ,优选地  $< 350^\circ C$ ,从而使常规的  $DeNO_x$ -催化剂也可以基于  $V_2O_5-TiO_2$  应用。在  $DeNO_x$ -阶段之后,在进入  $DeN_2O$ -阶段之前随后(一次)升温剩余气体到  $350-500^\circ C$ ,从而可以实现有效的催化的  $N_2O$ -分解。废气随后被输送至剩余气体涡轮,在该剩余气体涡轮中,在对废气的降压和冷却的情况下回收了废气的热函。

[0015] 这两种方法阶段的相反的连接、也就是说以一种顺序(在其中首先设置了  $N_2O$ -分解并且随后实现了  $NO_x$ -分解)也是可能的,正如在 WO-A-01/51181 中教导地那样。

[0016] 对此,废气在统一的  $< 500^\circ C$  的温度中通过两个包含有含铁的沸石-催化剂的反应区域引入,这两个反应区域可以在空间上彼此分开或者相互连接。在此,在  $DeN_2O$ -阶段中的  $N_2O$ -分解首先在未减少  $NO_x$ -含量的情况下,也就是说在完全充分利用了在  $N_2O$ -分解上的 co-催化的  $NO_x$ -效应的情况下实现,并且随后在中间添加了氨之后实现了催化的  $NO_x$ -反应。由于  $NO_x$ -反应优选地应该在与  $N_2O$ -分解相同的温度情况下进行,因此在  $DeNO_x$ -阶段中同样也使用了 Fe-沸石-催化剂,其与常规的 SCR-催化剂、例如基于  $V_2O_5-TiO_2$  的催化剂不同,也可以在更高的  $> 400^\circ C$  的温度下运行。因此不需要中间冷却过程气体。

[0017] 如果例如出于成本原因想要取代 Fe-沸石-催化剂而使用成本更低廉的 SCR-催化剂、如基于  $V_2O_5-TiO_2$  的催化剂,则在  $DeN_2O$ -阶段之后为了  $DeNO_x$ -阶段的运行也就始终需要剩余气体的冷却。这随之特别可能即使在应用另外的  $DeNO_x$ -催化剂、例如基于 Fe-沸石的催化剂的情况下也具有很大的优点,即当受到具体的应用情况限制时,例如在按照所谓的单剂量压制方法的用于制造硝酸的设备中,或者例如在用于制造己内酰胺的设备中期望或需要根据脱氮单元的低排出温度。

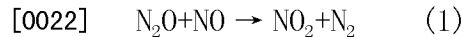
[0018] 在这种情况下,在废气净化的领域的技术人员但需要面对以下问题,该问题是连接在包含 Fe-沸石-催化剂的  $DeN_2O$ -阶段之后的、在更低的温度水平上的常规的  $DeNO_x$ -阶段的运行看起来在技术和经济方面非常不利的。

[0019] 因此 Fe-沸石-催化剂也就已知地不仅是引起了(例如如同 Koegel et al.in Catalysis Communications 2 273-276(2001) 或者 Perez-Ramirez et al.in Journal of Catalysis 208,211-223(2002) 中显示出地那样)  $N_2O$ -分解的加速,而且也在存在有  $NO_x$  时

引起了 NO/NO<sub>2</sub>- 比例的或者 NO<sub>x</sub>- 氧化程度的加速的偏移。后者被限定为在 NO<sub>x</sub> 的摩尔总量 (= NO 和 N O<sub>2</sub> 的总和) 处的 NO<sub>2</sub> 的摩尔成分;也就是说 DeNO<sub>x</sub>- 阶段的运行温度越高,则在热力学预设的平衡位置的阶段的出口上的 NO/NO<sub>2</sub>- 比例就越快并且越接近。

[0020] 当低温度为 < 400°C 时 NO<sub>2</sub> 的形成占优势期间,在更高温度为 > 400°C 时或者特别当 T > 450°C 时优选地形成 NO (对此比较图 1, 其示出了在 1 巴 abs (绝对压力) 时的热力学平衡中 NO 和 NO<sub>2</sub> 的摩尔成分是 500ppm NO, 500ppm NO<sub>2</sub>, 2% 体积 O<sub>2</sub> 以及剩余 N<sub>2</sub> 出发)。

[0021] 在更低的温度下通过 N<sub>2</sub>O 与 NO 的反应而引起的 NO<sub>2</sub> 的形成根据下述的反应方程 (1), 更多的是无意义的, 这是因为根据下述的反应方程 (2) 形成的 NO<sub>2</sub> 很快又重新分解为 NO。



[0023]

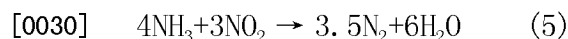
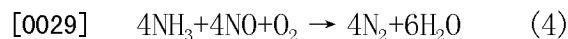


[0024] 在 DeNO<sub>x</sub>- 阶段的出口处, 在高温时调节了那个相应于热力平衡的 NO<sub>x</sub>- 氧化程度。

[0025] 这种关系对于技术人员来说是已知的并且例如在前述的、Koegel et al. 和 Perez-Ramirez et al. 的文章中描述。根据 Perez-Ramirez et al., 在 215 页上的图 5a, 在无水的、具有 1.5 毫巴 N<sub>2</sub>O 和 0.4 毫巴 NO<sub>x</sub> 的测试气体中, 尽管在温度 > 700K (相应 > 427°C) 时, 根据反应方程 (1) 中间形成了 NO<sub>2</sub>, 也在高的空间速度为 60.000h<sup>-1</sup> 时调节了 NO/NO<sub>2</sub>- 比例, 该比例相应于热力的平衡位置。在前述的、Koegel et al. 的文章中, 在图 1 中示出, 从含水的、包含了 1000ppm N<sub>2</sub>O 和 1000ppmNO 的测试气体出发, 在空间速度为 15.000h<sup>-1</sup> 时从 400°C 起实现热力的 NO<sub>x</sub>- 平衡。

[0026] 这意味着, 在 DeN<sub>2</sub>O- 阶段的出口处, 在 T > 400°C 时和 1 巴 abs (绝对压力) 压力时的氧化程度 < 30%, 在 T > 450°C 时的氧化程度甚至 < 20%。但是这种氧化程度通常非常不利于 DeNO<sub>x</sub>- 阶段的运行。

[0027] 因此 DeNO<sub>x</sub>- 阶段已知在以下情况起最佳作用, 即 NO/NO<sub>2</sub>- 比例 = 1/1 时, 也就是说氧化程度大约为 50%。技术人员在这种情况下提及了一种所谓的“快速 SCR”(与下面的反应方程 (3) 相比较), 其与所谓的“标准 SCR”(与下面的反应方程 (4) 相比较) 或者所谓的“NO<sub>2</sub>-SCR”(与下面的反应方程 (5) 相比较) 运行快多倍。



[0031] 反应速度与 NO<sub>x</sub>- 氧化程度的关联性对于 DeNO<sub>x</sub>- 阶段在低温度下的运行具有特别重要的意义。这不仅适用于应用常规的 SCR- 催化剂时、例如在 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub>- 基的 DeNO<sub>x</sub>- 催化剂、例如由 Koegel et al. in Catalysis Today73, (2002), 239-247 中描述地 (参看该文的图 3), 也适用于例如铁-沸石-基的 DeNO<sub>x</sub>- 催化剂。

[0032] 此外得出, DeNO<sub>x</sub>- 阶段的运行在 < 400°C 的低温度下, 优选地在 < 350°C 时并且特别在 < 300°C 时, 在 N<sub>2</sub>O- 分解之后, 基于 Fe-沸石-催化剂是非常不利的, 这是因为 NO<sub>x</sub>- 还原的活性、也就是说 DeNO<sub>x</sub>- 催化剂在 DeNO<sub>x</sub>- 阶段中的效率强烈地受到了不利的 NO<sub>x</sub>- 氧化程度的损害。

[0033] 这种缺点可以通过在 DeNO<sub>x</sub>- 阶段中的催化剂的升高而仅受限制地得到补偿, 这

是因为为了实现在  $\text{NO}_x$  处的高的分解率,例如是  $> 80\%$  或者  $> 90\%$ ,特别是在高的  $\text{NO}_x$ - 进入浓度下,可能需要不按比例的大量的附加催化剂。这可能由于过大的投入成本和运行成本而不仅在该方法的经济性方面出现问题,而且也可能在许多情况下也由于技术上的预先规定、如位置的提供或允许的压力损失,而不值得推荐。

### 实用新型内容

[0034] 因此,本实用新型的目的是提出一种装置,利用该装置可以运行一种用于从废气中去除  $\text{N}_2\text{O}$  和  $\text{NO}_x$  的方法,其中  $\text{N}_2\text{O}$  的催化分解借助于含铁的沸石-催化剂实现并且其中  $\text{NO}_x$  的催化还原借助于提供的还原剂,其中  $\text{DeNO}_x$ - 阶段后接于  $\text{DeN}_2\text{O}$ - 阶段,进入温度为  $T < 400^\circ\text{C}$ ,优选为  $< 350^\circ\text{C}$  和特别为  $T < 300^\circ\text{C}$  时运行,和其中前述的缺点被克服。

[0035] 此外本实用新型的目的在于提出一种装置,利用该装置可以运行前述的方法并且该方法能够实现简单和经济上有利地调节用于  $\text{DeN}_2\text{O}$ - 阶段和  $\text{DeNO}_x$ - 阶段的需要的运行参数。

[0036] 上述的目的通过一种用于降低在含有  $\text{NO}_x$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  和水的的气体中的  $\text{NO}_x$  和  $\text{N}_2\text{O}$  的含量的装置来实现,该装置包括下列组成部分:

[0037] A) 装置 (2),用于调节含有  $\text{NO}_x$  和  $\text{N}_2\text{O}$  的气体 (1) 的含水量;

[0038] B) 设置在装置 (2) 的下游的用于降低气流的  $\text{N}_2\text{O}$ - 含量的  $\text{DeN}_2\text{O}$ - 阶段 (3),含有载有铁的沸石-催化剂;

[0039] C) 在所述  $\text{DeN}_2\text{O}$ - 阶段 (3) 的下游设置的冷却装置 (4),用于对离开  $\text{DeN}_2\text{O}$ - 阶段的气流 (5) 进行冷却;

[0040] D) 在冷却装置 (4) 的下游设置的  $\text{DeNO}_x$ - 阶段 (6),含有用于降低气流的  $\text{NO}_x$ - 含量的  $\text{DeNO}_x$ - 催化剂;和

[0041] E) 输入管道 (7),将用于  $\text{NO}_x$  的还原剂引入到离开  $\text{DeN}_2\text{O}$ - 阶段的气流 (5) 中,输入管道设置在  $\text{DeN}_2\text{O}$ - 阶段 (3) 的出口和  $\text{DeNO}_x$ - 阶段 (6) 的  $\text{DeNO}_x$ - 催化剂前的上游之间。

[0042] 在一个优选的变型中,根据本实用新型的装置包括用于离开  $\text{DeN}_2\text{O}$ - 阶段的气流 (5) 的冷却装置 (4),该冷却装置与用于含有  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_x$  和水的的气体 (1) 的升温装置 (8) 热连接,目的是在将气体引入到  $\text{DeN}_2\text{O}$ - 阶段 (3) 之前对气体 (1) 进行升温和在将气流引入到  $\text{DeNO}_x$ - 阶段 (6) 之前对离开  $\text{DeN}_2\text{O}$ - 阶段的气流 (5) 进行冷却。在此,优选是热交换器,和完全特别优选的是热回收器。

[0043] 在另一个优选的变型中,根据本实用新型的装置包括一种用于调节含有  $\text{NO}_x$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  和水的的气体 (1) 的含水量的装置,该装置是燃烧器 (9)

[0044] 在该燃烧器中,含有氢气和 / 或含有氢气的化合物的可燃气体 (10) 与含有氧气的气体 (11)、特别是空气共同燃烧并且其废气 (15) 被引入到用于  $\text{DeN}_2\text{O}$ - 阶段的含有  $\text{NO}_x$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  和水的的气体 (1) 的输入管道中。

[0045] 在另一个特别优选的变型中,根据本实用新型的装置包括在所述升温装置 (8) 的上游,从用于含有  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_x$  和水的的所述气流 (1) 的所述输入管道设置的溢流管 (13),利用该溢流管,一部分气流 (1) 或全部的气流 (1) 可以直接被引入  $\text{DeN}_2\text{O}$ - 阶段中;以及其中该溢流管 (13) 配有阀 (14),利用该阀可以控制气流 (1) 的旁路越过升温装置 (8) 的部分或可以由进入  $\text{DeN}_2\text{O}$ - 阶段中的气流的温度进行调节。

[0046] 另一个特别优选的变型涉及了一种根据本实用新型的装置,其中直接在 DeNO<sub>x</sub>-阶段(6)的催化剂之前设置有输入管道(7),用于将用于 NO<sub>x</sub> 的还原剂引入到从 DeN<sub>2</sub>O-阶段(3)中逸出的气流(5)中,其中优选地在气流的输入管道中向输入管道(7)的下游 DeNO<sub>x</sub>-阶段设置有混合器。

[0047] 另一个特别优选的变型涉及了一种根据本实用新型的装置,其中直接在 DeN<sub>2</sub>O-阶段(3)的催化剂之前设置有输入管道(17),用于将用于 NO<sub>x</sub> 的还原剂引入到含有 N<sub>2</sub>O, NO<sub>x</sub> 和水的的多相气流(1)中,其中优选地在气流的输入管道中向输入管道(17)的下游 DeN<sub>2</sub>O-阶段设置有混合器。

[0048] 根据本实用新型的设备这样来设计,即 DeN<sub>2</sub>O-阶段的至少一个催化剂是载有铁的沸石。在此沸石优选地涉及类型 MFI, BEA, FER, MOR 和 / 或 MEL 和特别优选为 ZSM-5。

[0049] 优选地,对于这种装置,在 DeN<sub>2</sub>O-阶段(3)的载有铁的沸石催化剂之前连接了保护床,该保护床由含有氧化铝填料或装料的成型体组成。

[0050] 优选地,同样也对于这种装置,在 DeNO<sub>x</sub>-阶段(6)中的 DeNO<sub>x</sub>-催化剂是含有过渡金属的 SCR-催化剂或装载有铁或铜的沸石催化剂,特别是 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub>-基的 SCR-催化剂。

[0051] 利用根据本实用新型的装置可以特别地运行一种方法,其中通过含有铁-沸石-催化剂的 DeN<sub>2</sub>O-阶段引入废气,其具有选择的水量和选择的 N<sub>2</sub>O 与 NO<sub>x</sub> 的比例。当相应地选择或调节其它的运行参数时,由此在 DeN<sub>2</sub>O-阶段的出口处得出了与热力平衡相比在 NO<sub>x</sub> 中的更高的 NO<sub>2</sub> 的成分。由此可以在“快速 SCR”的条件下运行后续的 DeNO<sub>x</sub>-阶段。

[0052] 令人惊奇地也就当动力地模型化或模拟由铁-沸石-催化剂的 NO<sub>x</sub>-平衡和 NO<sub>x</sub>-辅助的 N<sub>2</sub>O-分解时发现,即在废气中存在大量水时或当废气中 N<sub>2</sub>O 与 NO<sub>x</sub> 的过剩比例很高时,或在这两种因素组合的情况下,NO<sub>x</sub>-平衡的状态可以偏移或 NO<sub>x</sub>-平衡的调节的速度可以显著降低。也就是说,NO<sub>x</sub>-平衡一方面通过 NO 与 N<sub>2</sub>O 的反应(根据反应方程 1)持续地向 NO<sub>2</sub> 一侧偏移,另一方面中间形成的 NO<sub>2</sub>(以及大约之前在入口气流中存在的 NO<sub>2</sub>) 在存在相应量的水蒸气(以及水蒸气)的情况下与不存在水蒸气(以及水蒸气)的情况相比显著更慢地反应成为 NO。热力的平衡位置的调节可以由此在高温时,也就是说在从 400°C 至 650°C 的温度范围中,显著地延迟。因此可以通过在 DeN<sub>2</sub>O-阶段中的停留时间的调节,也就是说通过空间速度调节运行点,其中同时实现了高的 N<sub>2</sub>O-分解率以及高的 NO<sub>x</sub>-氧化程度,为 > 30%,优选为 > 40%,特别为 > 45%。

[0053] 在此,空间速度的调节根据本实用新型不仅通过最小期望的 > 80%、优选 > 90% 的 N<sub>2</sub>O-分解向上限定,而且令人惊奇地也通过最大的 N<sub>2</sub>O-分解,其根据本实用新型为 < 98%、优选 < 97%、特别优选 < 95% 向下限定。也就是说,空间速度向下这样限定,即在 DeN<sub>2</sub>O-阶段的出口处始终保留了在废气中 N<sub>2</sub>O 的有效剩余,其根据反应方程(1)引起了连续地形成 NO<sub>2</sub>。

[0054] 在与其它的运行参数的组合中,在 DeN<sub>2</sub>O-阶段的出口处的 NO<sub>x</sub> 的氧化程度可以这样与热力平衡有偏差地调节到一个值,即 30-70%、优选为 40-65% 和特别优选为 45-60%,从而使 DeNO<sub>x</sub>-阶段可以在温度更低时在包含有 Fe-沸石-催化剂的 DeN<sub>2</sub>O-阶段之后运行。在此,将 NO<sub>x</sub>-氧化程度定义为 NO<sub>2</sub> 的摩尔量与 NO<sub>x</sub> 的摩尔总量之间的比例。

[0055] 在根据本实用新型的装置中还可以运行一种用于降低在含有 NO<sub>x</sub> 和 N<sub>2</sub>O 的气体中的 NO<sub>x</sub> 和 N<sub>2</sub>O 的含量的方法,该方法包括以下步骤:

[0056] a) 将含有  $N_2O$ ,  $NO_x$  和水的物流引入到含有载有铁的沸石 - 催化剂的  $DeN_2O$ - 阶段中以用于通过将  $N_2O$  分解为氮气和氧气来降低  $N_2O$ - 含量, 其中含有  $N_2O$ ,  $NO_x$  和水的物流当进入  $DeN_2O$ - 阶段中时具有的含水量在 1.0 和 10 体积%之间, 其中进入  $DeN_2O$ - 阶段中的  $N_2O$  的摩尔量与从  $DeN_2O$ - 阶段中排出的  $NO_x$  的摩尔量的比例为至少 1.0, 或者其中含有  $N_2O$ ,  $NO_x$  和水的物流当进入  $DeN_2O$ - 阶段中时具有的含水量在 0.1 和小于 1.0 体积%之间, 其中进入  $DeN_2O$ - 阶段中的  $N_2O$  的摩尔量与从  $DeN_2O$ - 阶段中排出的  $NO_x$  的摩尔量的比例为至少 1.5, 其中在  $DeN_2O$ - 阶段中的物流的温度调节到在  $400^\circ\text{C}$  到  $650^\circ\text{C}$  之间的值, 其中在  $DeN_2O$ - 阶段中的压力调节到在 1 到 50 巴 abs 之间的值以及其中在  $DeN_2O$ - 阶段中的空间速度调节到这样一个值, 即在  $DeN_2O$ - 阶段中产生了 80% 至 98% 的  $N_2O$ - 分解, 通过附加的条件, 即在  $DeN_2O$ - 阶段的出口上的  $NO_x$ - 氧化程度至少为 30% ;

[0057] b) 将从  $DeN_2O$ - 阶段中排出的物流输送到冷却装置中并且当物流通过装置时将物流冷却到低于  $400^\circ\text{C}$  的温度 ;

[0058] c) 将从冷却装置中排出的物流输送到  $DeNO_x$ - 阶段中以用于在存在有  $DeNO_x$ - 催化剂时利用还原剂来催化还原  $NO_x$ , 其中由物流流动方向上看去, 在离开  $DeN_2O$ - 阶段之后和在物流通过  $DeNO_x$ - 催化剂之前添加了这样一个量的还原剂, 其足以降低  $NO_x$  的所期望的成分。

[0059] 优选地, 进入  $DeN_2O$ - 阶段中的  $N_2O$  的摩尔量与从  $DeN_2O$ - 阶段中排出的  $NO_x$  的摩尔量的比例不取决于废气的含水量地为至少 1.5。特别优选地, 含有  $N_2O$ ,  $NO_x$  和水的物流的  $N_2O/NO_x$ - 比例为至少 2、特别为至少 5。

[0060]  $N_2O/NO_x$ - 比例可以通过确定的摩尔量或在  $DeN_2O$ - 阶段的出口处的  $N_2O$  的摩尔浓度来测定, 以及可以通过确定的摩尔量或在  $DeN_2O$ - 阶段的出口处的  $NO_x$  的摩尔浓度来测定。

[0061] 对于在根据本实用新型的装置中运行的方法合适的气体或者在进入  $DeN_2O$ - 阶段之前已经具有  $N_2O$  和  $NO_x$  的需要的比例, 或者该比例可通过合适的措施来调节。

[0062] 优选地, 合适的  $N_2O/NO_x$ - 比例的调节通过在  $DeN_2O$ - 阶段中自身的在废气中包含的  $NO_x$  的一部分的催化的化学还原来实现。对此, 相应于需要降低的  $NO_x$  的成分的还原剂成分被输送到用于  $DeN_2O$ - 阶段的入口物流中, 直到期望的  $N_2O/NO_x$ - 比例被调节。存在还原剂并不对  $N_2O$  的分解产生很大影响, 这是因为  $NO_x$ - 还原的速度在数量级上比  $N_2O$  的 - 分解的速度更快。对于期望的  $N_2O/NO_x$ - 比例的调节所必需的还原剂的量取决于还原剂的类型以及取决于需要分解的  $NO_x$  的期望的量, 并且可以由技术人员通过例行 实验来测定。

[0063] 同样如  $N_2O/NO_x$ - 比例, 含有  $N_2O$ ,  $NO_x$  和水的物流的含水量也可以在进入  $DeN_2O$ - 阶段之前通过合适的措施调节到根据本实用新型的值, 假如物流不含有足够的水的话。

[0064] 因此许多废气已经具有了大于 0.1 体积%的含水量并且因此可以无需使用附加措施。优选地, 含有  $N_2O$  和  $NO_x$  的物流的含水量在进入  $DeN_2O$ - 阶段之前调节到在 0.5 与 10 体积%之间的值。特别优选为在 1 体积%与 5 体积%之间的值, 和非常特别优选为在 2 体积%与 5 体积%之间的值。

[0065] 根据本实用新型, 提高的含水量、如其优选地在根据本实用新型的方法中应用地那样, 在后连接的  $DeNO_x$ - 阶段中是无害的 ; 也就是说  $DeNO_x$ - 阶段的效率并不受到很显著的损害。这既适合于当应用常规的 SCR- 催化剂、例如  $V_2O_5$ - $TiO_2$ - 基的  $DeNO_x$ - 催化剂, 也适合于 Fe- 沸石 - 催化剂。

[0066] 含有  $N_2O$ ,  $NO_x$  和水的物流的含水量在进入  $DeN_2O$ - 阶段之前可以以不同的方式和方

法来调节。一种可能性在于,通过添加水蒸气和 / 或通过添加水来将其调节为液态。此外优选设计为,含水量通过从燃烧阶段(在该燃烧阶段中燃烧了氢气和 / 或含有氢气的化合物)中引入废气流来调节。尤其是对于技术人员已知的是,含有  $N_2O$  和  $NO_x$  的气流通过载装置输送,该装置例如是饱和器或吸收塔。在此其可以是通常在硝酸设备或己内酰胺设备中用于  $NO_x$ -吸收的吸收塔。也可能的是用于调节含水量的不同措施 / 装置的组合。在此,在水-载装置中的不同参数、如主导的压力、装载介质以及含有  $N_2O$  和  $NO_x$  的气体的温度和流量速度起作用。计划人员基于其专业知识相应于需要调节的含水量调节这样的参数。

[0067] 根据本实用新型,在  $DeN_2O$ -阶段中使用了载有铁的沸石-催化剂。在此其优选的是从 MFI, BEA, FER, MOR 和 MEL 类型中选出的沸石或它们的混合物,优选为 BEA 或 MFI 类型,特别优选为 ZSM-5-沸石。在此重要的是,即使用的沸石具有高水热的稳定性。这种性能特别存在于所谓的“高硅 (high silica)”-沸石,其因此是特别优选的。

[0068] 对于根据本实用新型优选使用的沸石的构造或结构的准确的说明在 Atlas of Zeolite Structure Types, Elsevier, 4th revised Edition 1996 中给出,由此明确地可参阅该文章。

[0069] 在根据本实用新型的方法中也包括了这种沸石的使用,在其中晶格铝 (Gitteraluminium) 部分地由从 B, Be, Ga, Fe, Cr, V, As, Sb 和 Bi 中选出的一个或多个元素取代。同样包括了沸石的使用,其中晶格硅由一个或多个元素同构地取代,例如由从 Ge, Ti, Zr 和 Hf 中选出的一个或多个元素取代。

[0070] 非常特别优选的,在  $DeN_2O$ -阶段中应用了催化剂,其利用水蒸气进行了处理(“蒸汽化的”催化剂)。通过这样的处理,沸石的晶格进行脱铝;这种处理对于技术人员自身是已知的。优选地,水热处理的沸石-催化剂在  $DeN_2O$ -阶段中应用,其载了铁并且其中添加物-晶格-铝与晶格-铝之比为至少 1 : 2, 优选为 1 : 2 至 20 : 1。

[0071] 根据本实用新型应用的催化剂通常包含另外的对于技术人员已知的添加物、例如吸附剂、例如铝硅酸盐或软水铝石。根据本实用新型应用的催化剂优选地基于沸石,在其中通过固体-离子交换引入了铁。通常对此从商业上可获得的铝-沸石(例如  $NH_4$ -ZSM-5) 和相应的铁盐(例如  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ) 并且将其以机械的方式在球磨机中在空间温度下强化地相互混合(Turek et al. ; Appl. Catal. 1984, (1999) 249-256 ; EP-A-0 955 080)。在该文章中有明确的描述。获得的催化剂粉末随后在箱式窑中在  $400^\circ C$  至  $650^\circ C$  的范围的环境中进行煅烧。在煅烧之后,含铁的沸石在蒸馏水中强化地进行清洗并且在沸石的过滤之后进行干燥。最后,给这样获得的含铁的沸石渗入合适的吸附剂并且进行混合以及例如挤压成圆柱形的催化剂体。

[0072] 催化剂可以作为任意尺寸和几何形状的成型体存在,优选是这样的几何形状,其具有的表面与容积之比很大并且在其流过时产生尽可能小的压力损失。

[0073] 典型的是所有的在催化作用中已知的几何形状、例如圆柱体、空心圆柱体、多孔圆柱体、环、破碎颗粒、三叶草 (Trilobes)、或蜂窝结构。

[0074] 在  $DeN_2O$ -阶段中应用的含铁的沸石的铁含量可以基于沸石的质量变动到其它的范围中,例如直至 25%, 然而优选为 0.1 至 10%, 以及特别为 2 至 7%。

[0075] 在  $DeN_2O$ -阶段中,温度在根据本实用新型的方法中在  $400$  至  $650^\circ C$  的范围中、优选从  $425$  至  $600^\circ C$  的范围中以及特别地从  $450$  至  $550^\circ C$  的范围中变动。

[0076] 在 DeN<sub>2</sub>O- 阶段中,压力在根据本实用新型的方法中在从 1 至 50 巴 abs 的范围中、优选为 1 至 25 巴 abs 的范围中、特别优选为 4 至 15 巴 abs 的范围中变动。在此,在 DeN<sub>2</sub>O- 阶段中的更高的运行压力降低了对于 N<sub>2</sub>O- 分解所必需的催化剂的量。提高的压力在其它的相同的运行参数的情况下产生了更高的、在 DeN<sub>2</sub>O- 阶段的出口处的 NO<sub>x</sub>- 氧化程度。

[0077] 在 DeN<sub>2</sub>O- 阶段中的催化剂量必须这样测定,即达到了期望的 N<sub>2</sub>O 分解程度,就其方面而言影响了在该阶段的出口处的 NO<sub>x</sub> 的期望的氧化程度。

[0078] DeN<sub>2</sub>O- 阶段的反应床 (Reaktorbett) 优选地这样填充催化剂,即 - 基于进入的气流 - 分别产生了在 2.000 至 50.000h<sup>-1</sup> 之间的空间速度,优选是在 2.500 和 25.000h<sup>-1</sup> 之间的空间速度,以及特别优选是在 3.000 和 20.000h<sup>-1</sup> 之间的空间速度,以及最佳优选是在 4.000 和 15.000h<sup>-1</sup> 之间的空间速度。在此,在这种描述的框架中,空间速度的概念理解为涉及容积成分催化剂的每小时的容积成分气体混合物 (在 273.15K 和 1.01325 巴 a 时测量) 的商。空间速度因此可以通过气体的容积流和 / 或通过催化剂量调节。

[0079] 在根据本实用新型的装置中,在 DeN<sub>2</sub>O- 阶段中的方法参数,也就是说空间速度、温度和在上述范围的框架中的压力,对于该方法参数这样选择,即对于具有给出的、在 DeN<sub>2</sub>O- 阶段的出口处的 N<sub>2</sub>O 和 NO<sub>x</sub> 的含水量和比例的气体,产生了在 80% 和 98% 之间的,优选在 85% 和 97% 之间的,和完全特别优选在 90% 和 95% 之间的 N<sub>2</sub>O 的转换。不应发生完全的 N<sub>2</sub>O 的分解。DeN<sub>2</sub>O- 阶段在这种条件下的运行确保了,即在该阶段的出口处存在期望的 NO<sub>x</sub>- 氧化程度,从而在后连接的 DeNO<sub>x</sub>- 阶段尽管在更低的运行温度的情况下也可以利用期望的效率运行。

[0080] 本实用新型的一个优选的实施方式设计为,即含有 N<sub>2</sub>O, NO<sub>x</sub> 和水的气流在进入 DeN<sub>2</sub>O- 阶段中之前通过升温装置、特别是通过热交换器升温到在 400°C 至 650°C 之间的温度。此外电加热器或任意形式的燃烧器、特别是 催化燃烧器也可以用作升温装置。燃烧器提供了附加的可能性,即调节在含有 N<sub>2</sub>O 和 NO<sub>x</sub> 的气体中的含水量。

[0081] 为了消除在后连接的 DeNO<sub>x</sub>- 阶段中的 NO<sub>x</sub>,气流必须在其从 DeN<sub>2</sub>O- 阶段中排出之后进行冷却,这是因为 DeNO<sub>x</sub>- 阶段在更低的温度下运行。对此可以使用任意的、对于技术人员已知的冷却装置。优选地,技术人员选择了这样的冷却装置,其允许从废气流中抽出的热量的一部分回收、例如热交换器。

[0082] 有利地,将从 DeN<sub>2</sub>O- 阶段中产生的气流输送给冷却装置,其允许在进入 DeN<sub>2</sub>O- 阶段中之前将排出的热量传递到含有 N<sub>2</sub>O, NO<sub>x</sub> 和水的气流,其中该气流可以升温到在 400°C 至 650°C 之间的温度。对此,完全特别优选的是使用热回收器。

[0083] 在本实用新型的另外的优选的设计方案中,热交换器进行旁路越过,从而可以使含有 N<sub>2</sub>O, NO<sub>x</sub> 和水的分流或选择性地甚至是全部气流在热交换器上输送经过。在此通过一个阀门调节了这 (部分) 气流的量。因此在入口处的温度在 DeN<sub>2</sub>O- 阶段中也可以在设备的不同的运行方式下进行调整,以便获得对于随后的 DeNO<sub>x</sub>- 阶段的最佳的 N<sub>2</sub>O- 转换程度和进而获得最佳的 NO<sub>x</sub>- 氧化程度。优选地,产生的气流在进入 DeN<sub>2</sub>O- 阶段中之前被输送给升温装置,其特别是燃烧器,并且通过该升温装置,在进入 DeN<sub>2</sub>O- 阶段中之前继续升温,其中必要时输送了水蒸气。

[0084] 在与一些设备、例如与己内酰胺设备组合地运行根据本实用新型的装置时,可能需要特别的、用于保护在 DeN<sub>2</sub>O- 阶段中应用的催化剂的措施。在己内酰胺设备中,吸收塔

通常与含有磷酸盐的粉末的溶液作为用于  $\text{NO}_x$  的吸收剂来运行。在此存在这种可能性,即吸收剂的液滴被剩余气流(其应通过根据本实用新型的装置净化)携走。这自身带来了危险,即携走的磷酸或磷酸盐可能在后连接的,如根据本实用新型互连的设备上沉积。由此首先存在  $\text{DeN}_2\text{O}$ - 阶段的催化剂的减活化作用的可能性。为了排除这种危险,在一个优选的实施方式中,在  $\text{DeN}_2\text{O}$ - 阶段之前连接了保护床,该保护床含有装料体或成型体的填料,其含有氧化铝。

[0085] 该保护床结合(化合)了磷酸或磷酸盐并且保护  $\text{DeN}_2\text{O}$ - 阶段的铁-沸石-催化剂。优选地,这种装料由例如环形的热挤压成型的多孔的氧化铝-粒状物组成。保护作用由此得到确保,即氧化铝与磷酸或相应的磷酸的相应的铵盐反应生成铝磷酸盐,其在主导的运行条件下是稳定的。

[0086] 在从  $\text{DeN}_2\text{O}$ - 阶段中出来的气体的出口与直到直接在  $\text{DeNO}_x$ - 阶段的催化剂床之前的范围中,使得  $\text{N}_2\text{O}$  贫化的气体与用于  $\text{NO}_x$  的还原剂混合。在此其可以是各种对于技术人员已知的并且具有对于  $\text{NO}_x$  的还原的高活性的材料。这例如可以是含有氮气的还原剂。作为含有氮气的还原剂,可以考虑任意的化合物,只要其适于  $\text{NO}_x$  的还原。例如是氨、氨的羟(基)氢氧基衍生物、以及胺类、脞、氨基甲酸酯、尿素或尿素衍生物。氨的例子是联氨以及特别是氨气。氨的羟(基)氢氧基衍生物的例子是羟(基)氢氧基胺。胺类的例子是初级的脂(肪)族的胺、如甲胺。氨基甲酸酯的例子是氨基甲酸铵。尿素衍生物的例子是  $\text{N}, \text{N}'$  取代的尿素,如  $\text{N}, \text{N}'$ -乙烷尿素。尿素和尿素衍生物优选地以含水溶液的形式使用。

[0087] 特别优选地将氨气用作为用于  $\text{NO}_x$  的还原剂。

[0088] 还原剂以这样的量进行添加,如对于在  $\text{DeNO}_x$ - 阶段中以期望的程度对  $\text{NO}_x$  的还原所需要地。需要的是,  $\text{NO}_x$ - 含量  $> 80\%$ , 优选  $> 90\%$ , 特别优选  $> 95\%$ , 特别是在  $95\%$  和  $100\%$  之间。对此所需要的还原剂的量取决于还原剂的类型并且可以由技术人员通过例行实验来测定。

[0089] 在将氨气用作为用于  $\text{NO}_x$  的还原剂的情况下,通常应用  $0.8$  至  $1.5$ , 优选地  $0.9$  至  $1.4$ , 特别优选地  $1.0$  至  $1.2$  摩尔成分的氨气,相对于  $\text{NO}_x$  的需要降低的摩尔成分。

[0090] 将还原剂引入需要处理的气流中的引入方式根据本实用新型而言可自由选择。还原剂可以以气体、或液体或水性溶液的方式引入,其在需要处理的气流中成为蒸汽。通过合适的输送装置、例如通过相应的压力阀或通过相应设计的喷嘴实现向需要处理的气流中输送。优选地可以在用于需要处理的气流的管路中在输送装置的下流设置混合器,该混合器提供了需要净化的气流与输送来的还原剂的混匀物。当应用不同的还原剂时,可以分开地或共同地输送和引导到需要净化的气体中。

[0091] 还原剂在流动方向上在  $\text{DeNO}_x$ - 阶段之前或在  $\text{DeNO}_x$ - 阶段的催化剂床之前以及在  $\text{DeN}_2\text{O}$ - 阶段之后引入。

[0092] 在一种方法变型中,其中一部分现有的  $\text{NO}_x$  已经应该在  $\text{DeN}_2\text{O}$ - 阶段中分解,以便在  $\text{DeN}_2\text{O}$ - 阶段中调节期望的  $\text{N}_2\text{O}/\text{NO}_x$ - 比例,还原剂则附加地在流动方向上在  $\text{DeN}_2\text{O}$ - 阶段之前或在  $\text{DeN}_2\text{O}$ - 阶段的(第一个)催化剂床之前引入。

[0093] 在  $\text{DeNO}_x$ - 阶段中使用了  $\text{DeNO}_x$ - 催化剂,其提供了  $\text{NO}_x$  与还原剂的化学转化并且其工作能力取决于进入气流的  $\text{NO}_x$ - 氧化程度。优选的是常规的  $\text{DeNO}_x$ - 催化剂(SCR-催化剂),特别是这种包含的过渡金属和/或过渡金属氧化物,例如铁-、镍-、铜-、钴-、锰-

铈 -、镱 -、或钒的氧化物或金属的铂、金或钯以及两种或多种这些化合物的混合物。

[0094] 特别优选地使用了  $V_2O_5$ - $TiO_2$ - 基的催化剂或基于沸石的催化剂,特别是载有铜或载有铁的沸石。

[0095] 如  $DeN_2O$ - 催化剂, $DeNO_x$ - 催化剂也可以作为任意尺寸和几何形状的成型体而存在并且具有对于  $DeN_2O$ - 催化剂所述的优选的几何形状。

[0096] 催化剂床在  $DeN_2O$ - 和  $DeNO_x$ - 阶段中的实施是可自由选择的。其例如可以以下列形式存在:轴向流过的管反应器、或径向流过的径向吊篮反应器(Radialkorbreaktor)或侧面流过的“侧向流反应器”。也可以在一个阶段中存在多个连续接通的催化剂床。

[0097] 在  $DeNO_x$ - 阶段中,温度在根据本实用新型的装置中为小于  $400^{\circ}C$ ,优选地在  $180$  和  $380^{\circ}C$  之间,优选地在  $200$  和  $350^{\circ}C$  之间,以及特别优选地在  $200$  和  $300^{\circ}C$  之间。

[0098] 在  $DeNO_x$ - 阶段中,压力在根据本实用新型的装置中在从  $1$  至  $50$  巴 abs 的范围中、优选为  $1$  至  $25$  巴 abs 的范围中、特别优选为  $4$  至  $15$  巴 abs 的范围中运动。在此,在  $DeNO_x$ - 阶段中的更高的运行压力降低了对于  $NO_x$ - 还原所必需的催化剂的量。提高的压力在其它的相同的运行参数的情况下通常导致了更高的、在  $DeNO_x$ - 阶段的出口处的  $NO_x$  的分解程度。

[0099]  $DeNO_x$ - 阶段的反应床优选地这样填充催化剂,即 - 相对于进入的气流 - 分别产生了一个空间速度,其在给定的温度值和压力值下在该阶段中引起了在该阶段的出口处的  $NO_x$ - 含量的至少  $80\%$  的还原。在  $DeNO_x$ - 阶段中的典型的空间速度在  $2.000$  和  $200.000h^{-1}$  之间的范围中运动,优选地在  $5.000$  和  $100.000h^{-1}$  之间的范围中变动,和特别优选地在  $10.000$  和  $50.000h^{-1}$  之间的范围中变动。空间速度也可以如同在  $DeN_2O$ - 阶段中那样通过气流的容积流量和 / 或通过催化剂量来调节。

[0100] 在根据本实用新型的装置中,在  $DeNO_x$ - 阶段中的方法参数、也就是说空间速度、温度和在上述范围的框架中的压力对于该方法参数这样选择,即对于具有给出的  $NO_x$ - 氧化程度的气体以及在相应添加了在  $DeNO_x$ - 阶段的出口处的、用于  $NO_x$  的还原剂时,引起了至少  $80\%$  的  $NO_x$  的量的还原。

## 附图说明

[0101] 下面应该根据两个附图示例性地详细说明根据本实用新型的流程(Verschaltung),但并不因此加以限制。图中示出:

[0102] 图 1:示出了热力平衡中  $NO$  和  $NO_2$  的摩尔成分;

[0103] 图 2:根据本实用新型的用于降低进程气体或废气气体中的  $NO_x$  和  $N_2O$  的含量的设备的流程图;

[0104] 图 3:根据本实用新型的设备的优选的变型。

## 具体实施方式

[0105] 在图 2 中示出了根据本实用新型的装置的示意图,其中表示了装置 (2),该装置用于调节含有  $NO_x$  和  $N_2O$  的气体 (1) 的含水量。载有水的废气随后进入  $DeN_2O$ - 阶段 (3) 中,该阶段含有载有铁的沸石 - 催化剂。在流过  $DeN_2O$ - 阶段 (3) 之后,引导气流 (5) 穿过冷却装置 (4),然后进入  $DeNO_x$ - 阶段 (6),随后离开根据本实用新型的净化设备。在  $DeNO_x$ - 阶段 (6) 开始处,设置了输入管道 (7),用于将  $NO_x$  的还原剂引入离开  $DeN_2O$ - 阶段 (3) 的气流 (5)

中。在视图中,该输入管道 (7) 设置在紧邻于  $\text{DeNO}_x$ - 阶段 (6) 之前;该输入管道也可以设置在  $\text{DeN}_2\text{O}$ - 阶段 (3) 的出口和在图 2 中示出的位置之间区域中。该输入管道 (7) 也可以通入  $\text{DeNO}_x$ - 阶段 (6) 自身中,但在气流进入  $\text{DeNO}_x$ - 阶段 (6) 的催化剂床之前。

[0106] 在图 3 中示出了根据本实用新型的流程的一个优选的变型。含有  $\text{NO}_x$  和  $\text{N}_2\text{O}$  的气流 (1) 被引入热交换器 (18) 中,在热交换器 (18) 中将热量输送给向气流 (1) 输送热量并且,由此产生了加热的气流 (21)。气流 (1) 的分流 (13) 可以围绕着过热交换器 (18) 输送气流 (1) 的支流 (13),并且随然后与气流 (1) 的另一分流支流以及与从燃烧器 (9) 的废气流 (15) 共同引一起进入  $\text{DeN}_2\text{O}$ - 阶段 (3) 中。在燃烧器 (9) 中,空气 (11) 和作为可燃气体 (10) 的氢气 (10) 燃烧。通过热的废气 (15),气流 (1) 继续被热的废气 (15) 再加热并且其,这将进一步提高了在该气流 (1) 中的含水量。其随后作为气流 (12) 到达  $\text{DeN}_2\text{O}$ - 阶段 (3) 中,该阶段具有含有铁的沸石,该沸石优选地被  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - 装料包围。在此,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - 装料保护含有铁的沸石以防止受到气流中可能附加地还包含在有气流中的碳酸盐的影响。在  $\text{DeN}_2\text{O}$ - 阶段 (3) 开始处,设有输入管道 (17),以用于引入  $\text{NH}_3$ ,其作为还原剂用于部分地分解位于气流 (12) 中的  $\text{NO}_x$ ,由此调节了最佳的  $\text{N}_2\text{O}/\text{NO}_x$  比例。离开了  $\text{DeN}_2\text{O}$ - 阶段 (3) 的气流 (5) 的  $\text{NO}_x$ - 氧化程度具有大约为  $\text{NO} : \text{NO}_2 = 1 : 1$  的  $\text{NO}_x$ - 氧化程度,并且并被送入热交换器 (18) 随之为了进行热交换输送经过热交换器 (18)。在此,气流将在冷却装置 (4) 中气流将存储的热量 (在此:热交换器 (18) 的一部分) 排出至传给含有需要升温的  $\text{NO}_x$  和  $\text{N}_2\text{O}$  的气流 (1) 并且冷却降温。在下一个纯化步骤中,这样如此冷却过的气流流过  $\text{DeNO}_x$ - 阶段 (6),在其中这个阶段中附加地为了  $\text{NO}_x$ - 分解,还通过管道 (7) 送入  $\text{NH}_3$  输送经过管道 (7)。因此  $\text{N}_2\text{O}$  和  $\text{NO}_x$  贫化了的气流离开单元 (6),进引入涡轮机 (19) 中并且随,然后排出排放到外界环境 (20)。

[0107] 为了确保根据本实用新型的装置的最佳的起动,在这个示例性的实施方式中设置分流 (13)。可以通过阀 (14) 控制分流的体积。由此可以确保,即首要地在短时间内将  $\text{DeN}_2\text{O}$ - 阶段 (3) 调节到含有  $\text{NO}_x$  和  $\text{N}_2\text{O}$  的剩余气流 (1) 的温度。因此排除了在起动期间系统的惰性。

[0108] 在冷起动时,阀 (14) 就被打开,从而使一分流绕过热交换器 (18) 输送。一旦达到  $\text{DeN}_2\text{O}$ - 阶段 (3) 的足够的出口温度,则燃烧器 (9) 点燃,从而进一步提高在  $\text{DeN}_2\text{O}$ - 阶段 (3) 中需要净化的气流的温度。通过供入 废气 (15) 还提高了气流 (12) 中的水浓度。如果达到了  $\text{DeN}_2\text{O}$ - 阶段 (3) 的最佳运行条件,则关闭阀 (14),阻断分流 (13) 绕过热交换器 (18) 的运动。在运行期间,还可以这样调节阀 (14) 的开度,实现进入温度和在  $\text{DeN}_2\text{O}$ - 阶段中的含水量的最佳的组合。

[0109] 在短暂停机之后重新起动根据本实用新型的设备时,也就是说设备还处于热的状态中,关闭阀 (14),并且含有  $\text{NO}_x$  和  $\text{N}_2\text{O}$  的剩余气流 (1) 的全部体积流量经过热交换器 (18)。燃烧器 (9) 在这种情况下立刻点燃,这是因为在  $\text{DeN}_2\text{O}$ - 阶段 (3) 中的温度从一开始就已经是足够高的。水浓度相应于废气 (15) 的含水量而提高。 $\text{DeN}_2\text{O}$ - 阶段 (3) 的进入温度基于在热交换器 (18) 和燃烧器 (9) 中的预热而进一步提高,直到达到正常的运行温度。

[0110] 此外可以通过分流 (13) 的体积的控制确保最佳的部分负载运行。在不可能围绕热交换器 (18) 运动的情况下,在部分负载运行中的气流 (1) 的温度可能过高,这是因为热交换器 (18) 可能尺寸过大。燃烧器的功率必须被抑制,涡轮机 (19) 中的能量回收可能更

小并且此外  $\text{NO}_x$ - 溢出可能提高,其可能排出到外界环境中。缺点通过这里所示出的示例性的流程排除,其方法是热交换器 (18) 的面积可以通过分流 (13) 而在运行中减少。

[0111] 通过下面的、在表格 1 和 2 中的实例对本实用新型进行说明。所给出的数据来自于  $\text{NO}_x$ - 辅助的  $\text{N}_2\text{O}$ - 分解和  $\text{NO}_x$ - 平衡的动态模拟,这借助于 CiTGmbH 公司的“Presto Kinetics”软件,用于圆柱形的粒状物的催化剂装料,从 Fe-ZSM-5 中 (直径 2.6mm, 长 5.7mm), 在轴向流过的流体管 - 反应器中。所应用的反应器模型基于实验室应用研发并且通过在 Mini-Plant 中的研究证实,且利用上述的催化剂热挤压成型在升比例尺中运行。

[0112] 表格一

[0113]

实例	1a	1b	1c	1d	1e	2	3	4a	4b	4c	5a	5b	5c
压强 巴 abs	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	5	5	5
T °C	480	480	480	480	480	480	480	480	480	480	480	480	480
[ $\text{N}_2\text{O}$ ] # ppm	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000

[0114]

[NO] #ppm	100	100	100	100	100	-	200	500	500	500	500	500	500
[NO <sub>2</sub> ] #ppm	100	100	100	100	100	200	-	500	500	500	500	500	500
[NO <sub>x</sub> ] #ppm	200	200	200	200	200	200	200	1000	1000	1000	1000	1000	1000
[H <sub>2</sub> O] #%Vol	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
[O <sub>2</sub> ] #%Vol	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
[N <sub>2</sub> ] #%Vol	剩余	剩余	剩余	剩余	剩余	剩余	剩余	剩余	剩余	剩余	剩余	剩余	剩余
空间速度 1000 × h <sup>-1</sup>	6.1	5.2	4.6	3.9	3.0	4.5	4.7	9.8	8.3	1.0	14.2	12.4	8.6
N <sub>2</sub> O-分解	85%	90%	93%	96%	99%	93%	93%	80%	85%	90%	90%	93%	98%
入口处 NO <sub>x</sub> - 氧化程度	50%	50%	50%	50%	50%	100%	0%	50%	50%	50%	50%	50%	50%
出口处 NO <sub>x</sub> - 氧化程度	55.0%	46.4%	40%	32.1%	21.8%	40%	40%	38.6%	34.9%	30.5%	44.4%	41.4%	34.9%
NO <sub>x</sub> -氧化程度 平衡状态	16.5%	16.5%	16.5%	16.5%	16.5%	16.5%	16.5%	16.5%	16.5%	16.5%	30.6%	30.6%	30.6%

[0115] 表格二

[0116]

实例	6a	6a	7a	7b	8a	8b	9a	9b	9c	10a	10b	10c	11a	11b
P in 巴 abs	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
T °C	480	480	480	480	480	480	480	480	480	480	480	480	430	430
[N <sub>2</sub> O] #ppm	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	2000	2000	2000	1000	1000
[NO] #ppm	500	500	1000	1000	-	-	500	500	500	100	100	100	100	100
[NO <sub>2</sub> ] #ppm	500	500	-	-	1000	1000	500	500	500	100	100	100	100	100

[0117]

[ NO <sub>x</sub> ] <sub>进</sub> ppm	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	200	200	200	200	200
[ H <sub>2</sub> O ] <sub>进</sub> %Vol	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	3	3	3	3	0.3	0.3	0.3	1	1
[ O <sub>2</sub> ] <sub>进</sub> %Vol	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
[ N <sub>2</sub> ] <sub>进</sub> %Vol	剩 余	剩 余	剩 余	剩 余	剩 余	剩 余	剩 余	剩 余	剩 余	剩 余	剩 余	剩 余	剩 余	剩 余	剩 余
空间速度 1000 × h <sup>-1</sup>	11.8	10.3	11.8	10.3	11.6	10.1	10.1	8.6	6.3	9.1	8.0	5.8	2.6	3.0	
N <sub>2</sub> O-分解	90%	93%	90%	93%	90%	93%	80%	85%	93%	90%	93%	96%	85%	80%	
入口处 NO <sub>x</sub> - 氧化程度	50%	50%	0%	0%	100 %	100 %	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	
出口处 NO <sub>x</sub> - 氧化程度	23.2 %	21.5 %	19.8 %	19.2 %	26.7 %	23.9 %	30.3 %	27.7 %	22.9 %	40.5 %	35.0 %	28.7 %	36.7 %	39.2 %	
NO <sub>x</sub> -氧化程度 平衡状态	16.5 %	16.5 %	16.5 %	16.5 %	16.5 %	16.5 %	16.5 %	16.5 %	16.5 %	16.5 %	16.5 %	16.5 %	16.5 %	27.6 %	27.6 %

[0118] 如在实例 1a-1d 中看到地,可以通过根据本实用新型的调节,调节了 DeN<sub>2</sub>O- 阶段的、特别是 2000/200 = 10 的 N<sub>2</sub>O/NO<sub>x</sub>- 比例的、3% vol 的含水量的运行参数以及空间速度在 DeN<sub>2</sub>O- 阶段的出口处的合适的选择 NO<sub>x</sub>- 氧化程度,其明显不同于热力的平衡(仅为 16.5%) 并且根据本实用新型近似于理论的最佳值 50%。

[0119] 如果空间速度、如在不根据本实用新型的实例 1e 中示出地,一直降低,直到 N<sub>2</sub>O- 分解为 99%,则 NO<sub>x</sub>- 氧化程度为仅仅 21.8%,这可能意味着在后连接的 DeN<sub>2</sub>O- 阶段的运行的有缺陷的初始位置。

[0120] 达到在 DeN<sub>2</sub>O- 阶段的出口处的期望的 NO<sub>x</sub>- 氧化程度在第一个近似例中不取决于在 DeN<sub>2</sub>O- 阶段的入口处的氧化程度,这在实例 2 和 3 中示出。

[0121] 实例 5a-c 示出了在 NO<sub>x</sub>- 氧化程度上的提高的运行压力的正面的影响。

[0122] 高的 3% 体积的含水量根据本实用新型起正面的作用,如实例 1b-1d 与实例 10a-10c 所比较示出地那样。在 0.3% 体积的含水量时,N<sub>2</sub>O- 转换在此 限于更小的 96%,以便达到大约 30% 的 NO<sub>x</sub>- 氧化程度。

[0123] N<sub>2</sub>O/NO<sub>x</sub>- 比例降低到值 2,在相同的实例 4a-4c 中的条件下,显示出 N<sub>2</sub>O/NO<sub>x</sub>- 比例的影响,但值 2 也足以达到 NO<sub>x</sub>- 氧化程度的根据本实用新型的偏移。

[0124] 相反地,如果 N<sub>2</sub>O/NO<sub>x</sub>- 比例调节为 1(实例 6-9),则根据本实用新型的效果仅当输入气体具有足够高的含水量以及同时调节了足够高的空间速度时才能获得,因此达到足够低的 N<sub>2</sub>O- 转换(实例 9a)。在不根据本实用新型的实例 9b 和 9c 中,空间速度不够高,或所

实现的  $\text{N}_2\text{O}$ - 转换过高, 并且未达到所期望的  $\text{NO}_x$ - 氧化程度。

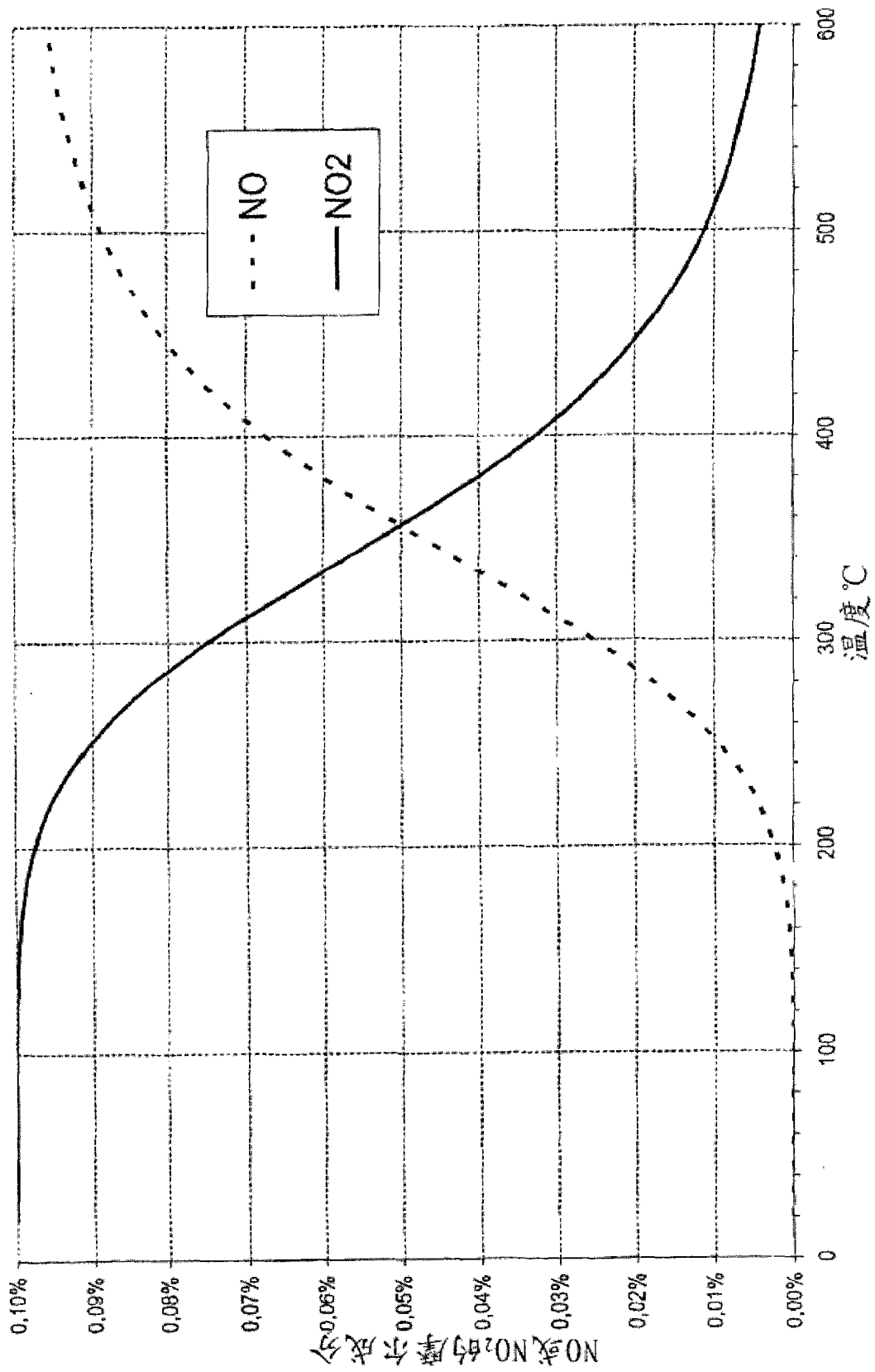


图 1

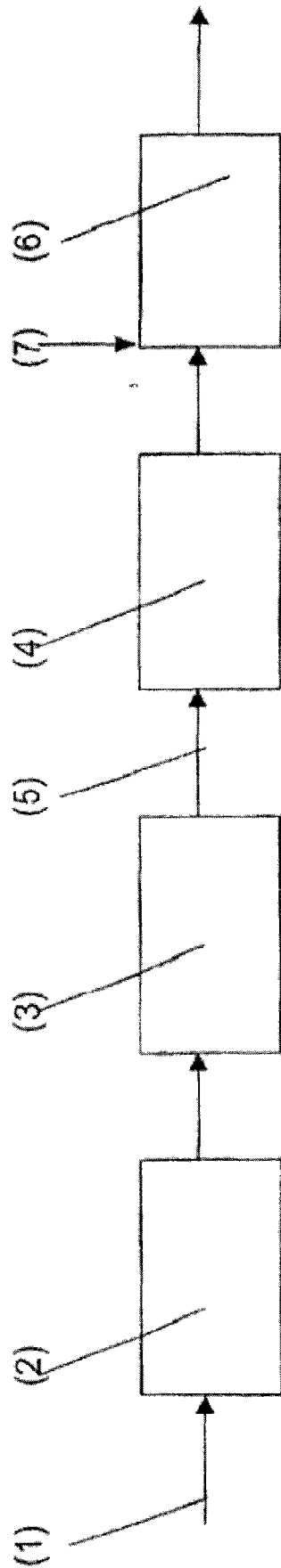


图 2

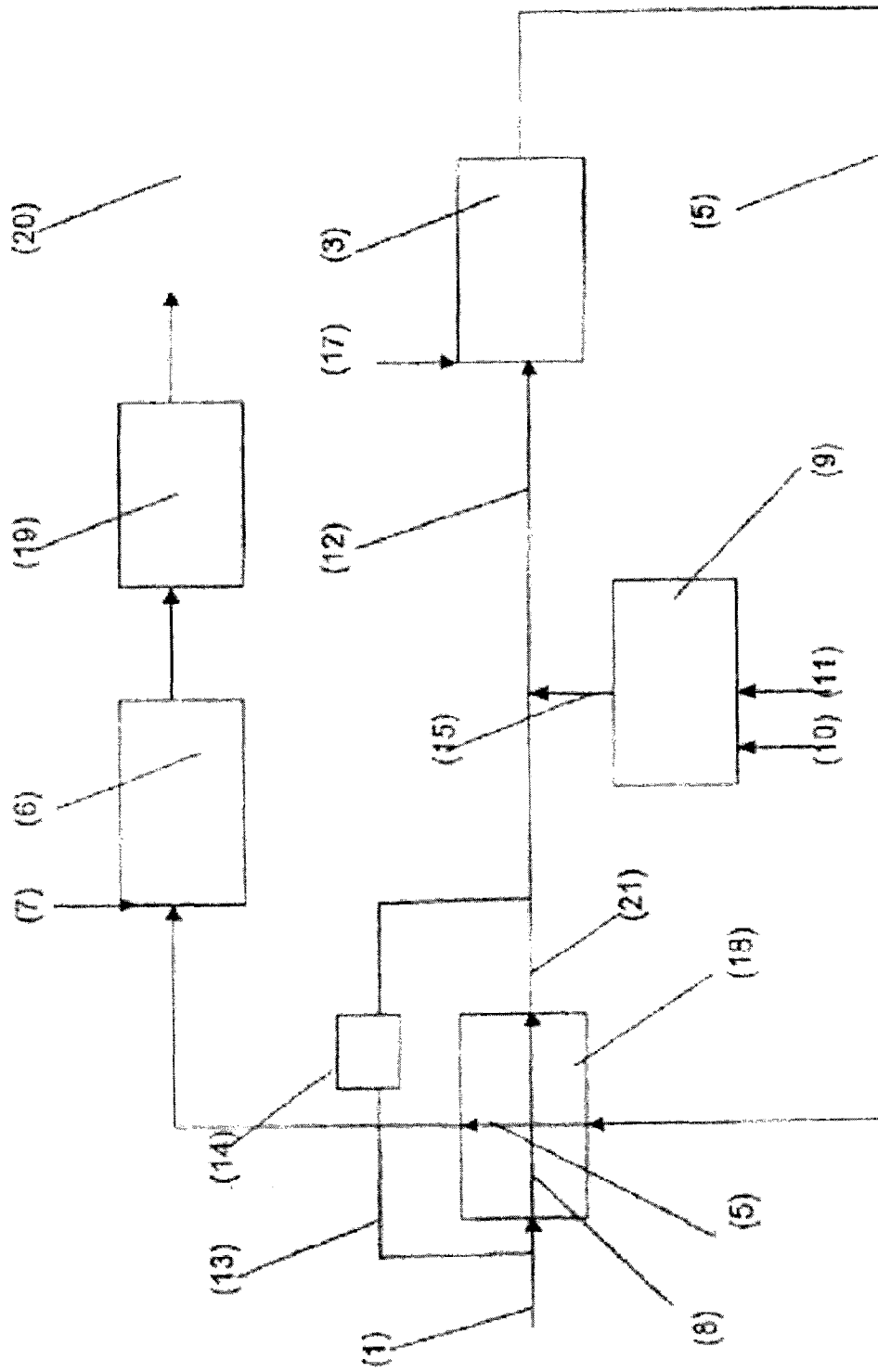


图 3