



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2004132835/15, 21.03.2003

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
21.03.2003

(30) Конвенционный приоритет:
09.04.2002 (пп.1-7) DE 10215605.0

(43) Дата публикации заявки: 20.04.2005

(45) Опубликовано: 27.03.2008 Бюл. № 9

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: KOGEL M. et al. Simultaneous Catalytic
Removal of NO_x and N₂O using Fe-MFI, Journal
of Catalysis, 1999, v.182, p.470-478. SU
1590119 A1, 07.09.1990. RU 94031718 A1,
27.06.1996. WO 9949954 A1, 07.10.1999. JP
09000884 A1, 07.01.1997. БРЕК Д. Цеолитовые
молекулярные сита. - М.: Мир, 1976, с.56.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу:
09.11.2004

(86) Заявка РСТ:
EP 03/02958 (21.03.2003)

(87) Публикация РСТ:
WO 03/084646 (16.10.2003)

Адрес для переписки:
129010, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной, рег. № 517

(72) Автор(ы):
ШВЕФЕР Майнхард (DE),
ГРОУВЗ Майкл (DE)

(73) Патентообладатель(и):
УДЕ ГМБХ (DE)

(54) СПОСОБ УДАЛЕНИЯ ОКСИДОВ АЗОТА

(57) Реферат:

Изобретение служит для снижения содержания оксидов азота в отходящих и технологических газах и может использоваться для защиты окружающей среды. К технологическому или отходящему газу, содержащему NO_x и N₂O, добавляют, по меньшей мере, один азотсодержащий восстановитель в количестве, которое требуется, по меньшей мере, для полного восстановления NO_x. К получаемой газовой смеси добавляют углеводород, монооксид

углерода, водород или смесь нескольких из этих газов для восстановления N₂O, после чего ее пропускают через, по меньшей мере, одну реакционную зону с температурами, вплоть до 450°C, которая содержит один или несколько нагруженных железом цеолитов. Изобретение позволяет достигать высокой степени превращения как разложения NO_x, так и N₂O при низких рабочих температурах. 6 з.п. ф-лы.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 2004132835/15, 21.03.2003

(24) Effective date for property rights: 21.03.2003

(30) Priority:
09.04.2002 (cl.1-7) DE 10215605.0

(43) Application published: 20.04.2005

(45) Date of publication: 27.03.2008 Bull. 9

(85) Commencement of national phase: 09.11.2004

(86) PCT application:
EP 03/02958 (21.03.2003)(87) PCT publication:
WO 03/084646 (16.10.2003)

Mail address:
129010, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3,
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i
Partnery", pat.pov. E.E.Nazinoj, reg. № 517

(72) Inventor(s):
ShVEFER Majnkhard (DE),
GROUVZ Majkl (DE)

(73) Proprietor(s):
UDE GMBKh (DE)

(54) METHOD OF REMOVING NITROGEN OXIDES

(57) Abstract:

FIELD: environmental protection.

SUBSTANCE: method comprises adding at least one nitrogen-containing reducer to the industrial exhaust gas containing NO_x and N₂O in amount sufficient for at least complete reduction of NO_x. The mixture produced is supplemented with

hydrocarbon, monoxide of carbon, hydrogen or a mixture of these gases for reducing N₂O and is forced to flow through at least one reaction zone at a temperature up to 450°C.

EFFECT: enhanced efficiency.

6 cl, 4 ex

Изобретение относится к способу снижения содержания оксидов азота из отходящих или технологических газов.

В случае многих процессов, как, например, процессы горения или при промышленном получении азотной кислоты образуется отходящий газ, содержащий монооксид азота NO, диоксид азота NO₂ (вместе обозначают как NO_x), а также веселящий газ (закись азота) N₂O. В то время как NO и NO₂ уже давно известны как соединения с экотоксической релевантностью (кислотные дожди, образование смога) и во всем мире установлены предельные значения их максимально допустимых эмиссий, в последние годы в возрастающей мере обращается внимание, с точки зрения защиты окружающей среды, также на веселящий газ, поскольку он в значительной степени способствует разложению стратосферного озона и парниковому эффекту. Поэтому по причинам защиты окружающей среды существует настоятельная потребность в технических решениях, направленных на устранение эмиссий веселящего газа вместе с эмиссиями NO_x.

В отношении отдельного устранения N₂O, с одной стороны, и NO_x, с другой стороны, существуют многочисленные возможности, которые можно комбинировать в виде двухстадийных процессов.

Из заявки EP-A-393917 известно, что оксиды азота можно удалять из газов с помощью аммиака и подобранных цеолитовых катализаторов. В этой заявке, однако, описывается только восстановление NO_x с помощью аммиака. В качестве цеолитов предлагаются типы USY, Beta и ZSM-20, которые обладают крупными порами и особым соотношением диоксида кремния к оксиду алюминия.

Из Chem. Commun., 745-746 (2000) известно, что N₂O можно каталитически селективно восстанавливать с помощью метана в присутствии избыточного количества кислорода и в присутствии содержащих железо цеолитов типа Beta (=BEA).

В заявке JP-A-09/000884 раскрывается способ снижения содержания N₂O и NO, в котором в качестве восстановителя используют аммиак, спирты и/или углеводороды и в качестве катализатора используют цеолиты типа пентасила или морденита.

Исходя из этого уровня техники, согласно настоящему изобретению разработан простой, однако, очень рентабельно функционирующий способ, который при низких рабочих температурах обеспечивает высокую степень превращения как разложения NO_x, так и N₂O.

Неожиданно было показано, что при восстановлении N₂O из содержащих NO_x газов NO_x оказывает ингибирующее воздействие на разложение N₂O, и при полном восстановлении NO_x происходит более эффективное восстановление N₂O.

Изобретение относится к способу снижения содержания NO_x и N₂O в газах, в особенности в технологических и отходящих газах, включающему стадии:

а) добавление, по меньшей мере, одного азотсодержащего восстановителя, в особенности аммиака, к содержащему NO_x и N₂O газу в таком количестве, какое требуется, по меньшей мере, для полного восстановления NO_x;

б) добавление углеводорода, монооксида углерода, водорода или смеси нескольких из этих газов к содержащему NO_x и N₂O газу для восстановления N₂O; и

с) пропускание газовой смеси через, по меньшей мере, одну реакционную зону с температурами, вплоть до 450°C, которая содержит один или несколько нагруженных железом цеолитов, предпочтительно нагруженных железом цеолитов, содержащих состоящие из двенадцатичленных циклов каналы, в особенности нагруженных железом цеолитов, все каналы которых состоят из двенадцатичленных циклов, особенно предпочтительно нагруженных железом цеолитов типа BEA или FAU.

Для осуществления предлагаемого согласно изобретению способа содержащий N₂O и NO_x газ сначала смешивают с азотсодержащим восстановителем и углеводородами или монооксидом углерода и/или водородом и затем для разложения N₂O и NO_x, соответственно, путем восстановления при температуре ниже, чем 450°C, пропускают через нагруженный железом цеолит или нагруженные железом цеолиты.

Согласно признаку а) предлагаемого согласно изобретению способа, азотсодержащий восстановитель добавляют в таком количестве, какое требуется, по меньшей мере, для

полного восстановления NO_x . Под необходимым для полного восстановления NO_x количеством азотсодержащего восстановителя в рамках настоящего описания понимают такое количество азотсодержащего восстановителя, которое необходимо для восстановления доли NO_x в газовой смеси, вплоть до остаточного содержания меньше, чем 10 ч/млн, предпочтительно меньше, чем 5 ч/млн, и в особенности меньше, чем 1 ч/млн.

В качестве азотсодержащих восстановителей можно использовать любые соединения, если они способны восстанавливать NO_x . Примерами такого рода восстановителей являются водородные соединения азота, как азаны, гидроксильные производные азанов, а также амины, оксиды, карбаматы, мочевины или производные мочевины.

Примерами азанов являются гидразин и в особенности аммиак.

Примером гидроксильных производных азанов является гидроксилламин.

Примерами аминов являются первичные алифатические амины, такие как метиламин.

Примером карбаматов является карбамат аммония.

Примерами производных мочевины являются N,N'-замещенные мочевины, как

N,N'-диметилмочевина. Мочевины и производные мочевины используют предпочтительно в виде водных растворов.

Согласно признаку b) предлагаемого согласно изобретению способа для восстановления N_2O добавляют углеводород, монооксид углерода и/или водород. Эти восстановители при этом добавляют в таком количестве, какое требуется для восстановления N_2O . Под ним в рамках настоящего описания понимают такое количество восстановителя, которое необходимо для восстановления доли N_2O в газовой смеси полностью или до желательной конечной концентрации.

В общем, температура в реакционной зоне составляет от 200°C до 450°C, предпочтительно от 250°C до 450°C.

Снижение содержания NO_x и N_2O осуществляют предпочтительно в присутствии единственного катализатора, который включает, по существу, один или несколько нагруженных железом цеолитов.

При применении нескольких и различных цеолитовых катализаторов они могут быть смешаны друг с другом или также могут быть расположены последовательно. Последнее расположение в особенности предпочтительно, если расположенный со стороны входа цеолит катализирует особенно восстановление NO_x с помощью азотсодержащего восстановителя и/или расположенный со стороны выхода цеолит катализирует особенно восстановление N_2O .

Таким образом, можно особенно быстро и полностью восстанавливать количество NO_x в первой цеолитовой зоне, так что последовательно расположенный цеолит может выполнять свою функцию в отношении восстановления N_2O в полном объеме, так как NO_x , отрицательно влияющий на восстановление N_2O , уже полностью подвергается разложению до ввода во вторую зону.

В качестве восстановителей для NO_x согласно изобретению используют азотсодержащие восстановители, в особенности аммиак, а для N_2O используют углеводороды, водород, монооксид углерода или их смеси, как, например, синтез-газ.

В отношении добавляемого количества восстановителя для N_2O руководствуются главным образом желательной степенью разложения N_2O и типом используемого восстановителя. При применении углеводородов, как, например, метан или пропан необходимое количество составляет примерно 0,2-1 моль углеводорода на 1 моль восстанавливаемого N_2O . Предпочтительны количества 0,2-0,7 моль углеводорода на 1 моль восстанавливаемого N_2O , в особенности 0,2-0,5 моль углеводорода на 1 моль восстанавливаемого N_2O .

Это количество является очень незначительным по сравнению с другими, указанными в литературе (см., например, фигуру 4 в заявке JP-A-90/00884). То, что тем не менее достигается высокая степень разложения N_2O , может объясняться полным восстановлением NO_x , какое требуется согласно изобретению. Это представляет собой большое преимущество предлагаемого согласно изобретению способа, так как в

особенности при высоких скоростях разложения N_2O расходы добавляемого восстановителя заметно влияют на экономические показатели способа.

Вышеприведенные количества используемых восстановителей, само собой разумеется, относятся только к случаю, если для восстановления подвергаемых разложению оксидов азота нет никаких других, например кинетических, препятствий. Такого рода препятствия известны специалисту. Так, например, для заданной окислительно-восстановительной реакции всегда требуется известная минимальная температура и минимальное время пребывания в слое катализатора в реакторе. Так, восстановление NO_x с помощью NH_3 протекает до такой степени быстро, что преодолеваются кинетические препятствия реакции также для высоких объемных скоростей ($>50000 \text{ ч}^{-1}$) уже при температурах 200°C , в то время как восстановление N_2O , например, при использовании метана протекает полностью только при значительно более высоких температурах ($>300^\circ\text{C}$) и меньших объемных скоростях (примерно 10000 ч^{-1}).

Температура в случае предлагаемого согласно изобретению способа, однако, также еще ограничена верхним пределом. Так, слишком высокие температуры ($>450^\circ\text{C}$) вызывают частичное окисление добавляемых восстановителей с помощью содержащегося в отходящем газе кислорода, так что они не принимают участие в восстановлении NO_x и N_2O . Это относится в особенности к добавляемому азотсодержащему восстановителю. Восстановление NO_x тогда больше не происходит полностью, следствием чего является ингибирование восстановления N_2O .

Особенно предпочтительно в качестве восстановителей для N_2O используют насыщенные углеводороды или их смеси, как метан, этан, пропан, бутан, синтез-газ или сжиженный (нефтяной) газ.

В высшей степени предпочтителен метан. Его используют в особенности в комбинации с нагруженным железом цеолитом типа BEA.

Добавляемое количество азотсодержащего восстановителя при этом нужно выбирать так, как требуется для полного восстановления NO_x . В случае аммиака стехиометрически необходимое количество для полного разложения NO_x составляет 1,33 (8/6) молярных долей аммиака по отношению к молярной доле NO_x . Оказалось, что при возрастающем давлении, соответственно, при понижающихся температурах реакции необходимое для полного разложения NO_x количество аммиака снижается от вышеуказанных 1,33 молярных долей до 0,9 молярных долей. В случае необходимости, незначительная доля аммиака расходуется также при восстановлении N_2O , так что при известных обстоятельствах для полного восстановления NO_x нужно использовать соответственно большее количество аммиака, например, вплоть до 1,5 молярных долей аммиака, по отношению к молярной доле NO_x .

В качестве катализаторов находят применение вышеуказанные, нагруженные железом цеолиты или смеси нагруженных железом цеолитов.

Неожиданно было установлено, что с помощью такого рода катализаторов при полном восстановлении NO_x можно очень эффективно осуществлять восстановление N_2O .

В условиях настоящего способа азотсодержащий восстановитель действует главным образом как восстановитель для NO_x и углеводороды, монооксид углерода и/или водород практически селективно восстанавливают содержащийся в газе N_2O .

Конструкция реакционной зоны согласно изобретению имеет ничем не ограниченную форму. Она может быть расположена, например, в трубчатом реакторе или реакторе радиально-кольцевого типа. Тип введения газообразного восстановителя в обрабатываемый газовый поток согласно изобретению также может быть любым, в то время как его осуществляют в направлении потока перед реакционной зоной. Его введение можно осуществлять, например, в линию ввода до емкости для слоя катализатора или непосредственно перед слоем катализатора. Восстановители можно вводить в виде газов или также в виде жидкости соответственно водного раствора, который испаряется в обрабатываемом газовом потоке.

Последовательность добавления восстановителя для NO_x соответственно для N_2O

может быть любой. Так, можно менять местами последовательность стадий а) и б) или оба типа восстановителей можно вводить в одну стадию.

Используемые согласно изобретению катализаторы известны специалисту и могут содержать само по себе известные добавки, как, например, связующие.

5 В катализатор может быть интегрирован или дополнительно включен или иным образом связан с ним катализатор или компонент катализатора для окисления возможно непрореагировавшего или частично окисленного вещества из группы, состоящей из одного или нескольких углеводородов, предпочтительно CH_4 или C_3H_8 , а также CO и H_2 .

Используемые согласно изобретению катализаторы базируются предпочтительно на
10 цеолитах, в которые введено путем твердофазного ионообмена железа. Для этого обычно исходят из коммерчески доступных аммониевых цеолитов и соответствующих солей железа (например, $\text{FeSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$) и смешивают их интенсивно друг с другом механическим путем в шаровой мельнице при комнатной температуре (Turek и др., Appl. Catal., 184, 249-256 (1999); заявка EP-A-0955080). Эти литературные источники включены в данное описание в
15 виде ссылки. Полученный порошкообразный катализатор затем прокаливают в камерной печи на воздухе при температурах в области от 400°C до 600°C . После прокаливания нагруженные железом цеолиты интенсивно промывают в дистиллированной воде и после отфильтровывания высушивают. Затем таким образом полученные, нагруженные железом цеолиты смешивают с пригодными связующими и перемешивают и, например,
20 экструдируют с получением цилиндрических частиц катализатора. В качестве связующих пригодны все обычно используемые связующие, при этом самыми употребительными являются силикаты алюминия, как, например, каолин.

Согласно настоящему изобретению, используемые цеолиты нагружены железом. При этом содержание железа, в расчете на массу цеолита, может составлять вплоть до 25%,
25 предпочтительно, однако, от 0,1% до 10% (содержание железа рассчитано на Fe_2O_3).

Точные данные о строении или структуре этих цеолитов приводятся в Атласе типов структуры цеолитов, Elsevier, 4-е переработанное издание, 1996 г., который включен в настоящее описание в виде ссылки.

Особенно предпочтительными согласно изобретению цеолитами являются таковые типа
30 FAU и в особенности типа BEA.

Содержащий оксиды азота газ пропускают через катализатор обычно с объемной скоростью $200\text{--}200000 \text{ ч}^{-1}$, предпочтительно $5000\text{--}100000 \text{ ч}^{-1}$, в расчете на объем катализатора.

Под термином "объемная скорость" при этом следует понимать частное от деления
35 объемных долей газовой смеси в 1 час на объемную долю катализатора.

Таким образом, объемную скорость можно устанавливать по скорости потока газа и/или количеству катализатора.

Предлагаемый согласно изобретению способ осуществляют, в общем, при давлении в области от 1 бар до 50 бар, предпочтительно от 1 бар до 25 бар, причем при более
40 высоком рабочем давлении уменьшаются расход восстановителя, образование побочных продуктов и количество непревращенных исходных оксидов азота.

Подачу восстановителя в обрабатываемый газ осуществляют с помощью пригодного устройства, как, например, соответствующий напорный клапан или соответствующим образом выполненные жиклеры.

45 Содержание воды в реакционном газе находится предпочтительно в области $<25\%$ об., в особенности в области $<15\%$ об.

В общем, предпочтительна относительно низкая концентрация воды, так как более высокие содержания воды требуют более высоких рабочих температур. В зависимости от используемого типа цеолита и продолжительности работы она может превышать
50 гидротермальные пределы стабильности катализатора и, таким образом, должна быть приведена в соответствие с конкретным случаем.

Наличие CO_2 , а также других дезактивирующих компонентов реакционного газа, которые известны специалисту, должны быть по возможности сведены к минимуму, так как

они негативно сказываются на разложении N_2O и NO_x .

Предлагаемый согласно изобретению способ функционирует также в присутствии O_2 , так как используемые согласно изобретению катализаторы обладают соответствующими селективностями, которые при температурах $<450^\circ C$ подавляют реакцию газообразного

восстановителя, как NH_3 , с O_2 .

Все эти факторы, а также выбранную нагрузку на катализатор, то есть объемную скорость, нужно учитывать при выборе пригодной рабочей температуры реакционной зоны.

Достижимые с помощью настоящего способа при низких рабочих температурах степени превращения N_2O и NO_x составляют в случае NO_x почти 100% и в случае N_2O - предпочтительно $>70\%$, в особенности $>80\%$. Способ, таким образом, в отношении своей производительности, то есть достигаемых степеней превращения разложения N_2O и NO_x , а также производственных расходов и капитальных затрат превосходит уровень техники.

Вследствие почти полного восстановления NO_x достигают особенно высокой степени разложения N_2O и неожиданно меньшего расхода восстановителя для N_2O , что составляет преимущество изобретения.

Предлагаемый согласно изобретению способ особенно можно использовать при производстве азотной кислоты, в случае отходящих газов электростанций или в случае газовых турбин. В этих процессах образуются содержащие оксиды азота технологические и отходящие газы, из которых можно удалять азот при меньших затратах с помощью описанного способа.

Согласно одному варианту осуществления предлагаемого в изобретении способа, к содержащему оксиды азота газу примешивают смесь из CH_4 и NH_3 и все вместе пропускают через реактор, который содержит нагруженный железом цеолит типа BEA, и там удаляют азот. Очищенный отходящий газ выпускают в атмосферу. Вместо предыдущей смеси метана и аммиака эти газы можно также вводить отдельно в содержащий оксиды азота газ перед входом в реактор.

Примеры

Нижеописанные опыты осуществлены в лабораторных условиях и поясняют изобретение.

В качестве катализатора используют нагруженный железом цеолитовый катализатор типа BEA, который применяют в виде гранулята с крупностью зерен 0,7-1,4 мм.

В качестве устройства для снижения содержания N_2O в нижеследующих примерах используют трубчатый реактор, который заполнен таким количеством вышеуказанного катализатора, что по отношению к вводимому газовому потоку достигают объемной скорости 10000 час^{-1} . Температуру газа на входе в реактор устанавливают путем нагревания при $340^\circ C$. Анализ входящего в устройство и выходящего из него газового потока осуществляют с помощью газового анализатора, базирующегося на ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье (FTIR).

Состав обрабатываемой газовой смеси следующий: 1500 ч/млн N_2O ; 600 ч/млн NO_x ; 2,5% об. O_2 ; 0,4% H_2O в N_2 .

Перед пропуском газового потока через слой катализатора добавляют аммиак и метан, соответственно пропан.

В зависимости от добавляемых количеств восстановителей на выходе из реактора получают следующие остаточные концентрации N_2O и NO_x .

Пример	Добавленное количество NH_3 (ч/млн)	Добавленное количество CH_4 (ч/млн)	Добавленное количество C_3H_8 (ч/млн)	Остаточная концентрация N_2O (ч/млн)	Остаточная концентрация NO_x (ч/млн)
1	700	450	-	897	16
2	800	450	-	25	0
3	500	-	500	425	26
4	600	-	500	129	2

Как видно из вышеприведенной таблицы, высокая степень разложения N_2O достигается, когда восстановление NO_x с помощью добавки NH_3 протекает полностью, как это имеет место в примерах 2 и 4. Даже незначительные остаточные концентрации NO_x ,

как показано в примерах 1 и 3, ингибируют разложение N_2O .

С помощью предлагаемого согласно изобретению способа достигают высоких скоростей разложения N_2O и NO_x при низкой температуре. Таким образом, изобретение отчетливо превосходит уровень техники, раскрытый в заявке JP-A-90/00884. Следует указать, что
5 степень разложения N_2O при значительно более высокой температуре $450^\circ C$ составляют только примерно 60-80%.

Формула изобретения

1. Способ снижения содержания NO_x и N_2O в газах, в особенности в технологических
10 и отходящих газах, включающий стадии

а) добавление, по меньшей мере, одного азотсодержащего восстановителя к содержащему NO_x и N_2O газу в таком количестве, какое требуется, по меньшей мере, для полного восстановления NO_x ;

б) добавление углеводорода, монооксида углерода, водорода или смеси нескольких из
15 этих газов к содержащему NO_x и N_2O газу для восстановления N_2O ; и

с) пропускание газовой смеси через, по меньшей мере, одну реакционную зону с температурами вплоть до $450^\circ C$, которая содержит один или несколько нагруженных железом цеолитов.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что азотсодержащим восстановителем является аммиак.
20

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что, по меньшей мере, одна реакционная зона содержит нагруженный железом цеолит, который имеет состоящие из двенадцатичленных циклов каналы.

4. Способ по п.3, отличающийся тем, что все каналы нагруженного железом цеолита
25 состоят из двенадцатичленных циклов.

5. Способ по п.4, отличающийся тем, что нагруженным железом цеолитом является цеолит типа BEA или FAU.

6. Способ по п.1, отличающийся тем, что азотсодержащим восстановителем является аммиак и в качестве восстановителя для N_2O используют этан, пропан, бутан, синтез-газ
30 или сжиженный газ и в особенности метан.

7. Способ по п.6, отличающийся тем, что в качестве нагруженного железом цеолита используют нагруженный железом цеолит типа BEA.