

# PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

**2002 - 2435**

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **09.01.2001**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **14.01.2000**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **2000/10001541**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **14.05.2003**  
(Věstník č. 5/2003)

(86) PCT číslo: **PCT/EP01/00157**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO01/051182**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>:

**B 01 D 53/86**

**C 01 B 21/40**

**B 01 J 29/06**

(71) Přihlašovatel:

**UHDE GMBH, Dortmund, DE;**

(72) Původce:

**Schwefer Meinhard, Dortmund, DE;**

**Maurer Rainer, Schwelm, DE;**

**Turek Thomas, Karlsruhe, DE;**

**Kögel Markus, Römerberg, DE;**

(74) Zástupce:

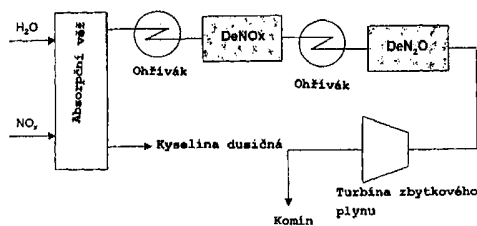
**Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;**

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob odstraňování NO<sub>x</sub> a N<sub>2</sub>O ze zbytkového  
plynu z výroby kyseliny dusičné**

(57) Anotace:

Způsob zahrnuje vedení zbytkového plynu po opuštění absorpční věže a před vstupem do turbíny zbytkového plynu dvěma stupni. V prvním stupni se sníží obsah NO<sub>x</sub> v plynu a ve druhém stupni se sníží obsah N<sub>2</sub>O v plynu, polární poměr NO<sub>x</sub>/N<sub>2</sub>O před vstupem plynu do druhého stupně leží v rozmezí od 0,002 do 0,5 a tento plyn je ve druhém stupni uveden do styku s katalyzátorem, který v podstatě obsahuje jeden nebo více zeolitů obsahujících železo. Provozní tlak ve druhém stupni činí 0,4 až 1,2 MPa.



**CZ 2002 - 2435 A3**

16 84519

JUDr. MILAN VĚTEČKA  
advokát  
180 00 PRAHA 2, HÁNKOVA 2

Způsob ~~odstranění~~ <sup>snížení</sup> NO<sub>x</sub> a N<sub>2</sub>O ~~ze~~ <sup>v</sup> zbytkového ~~plynu~~ <sup>z</sup> výroby kyseliny dusičné

### Oblast techniky

Vynález se týká způsobu odstranění NO<sub>x</sub> a N<sub>2</sub>O ze zbytkového plynu výroby kyseliny dusičné.

### Dosavadní stav techniky

Při průmyslové výrobě kyseliny dusičné HNO<sub>3</sub> katalytickým spalováním amoniaku vznikají oxid dusnatý NO, oxid dusičitý NO<sub>2</sub> (oba tyto oxidy jsou společně označovány jako NO<sub>x</sub>), jakož i rajský plyn. Zatímco NO a NO<sub>2</sub> jsou již dlouho považovány za ekotoxické sloučeniny (kyselý dešť, skleníkový efekt) a v celém světě byly stanoveny mezní hodnoty pro jejich maximálně přípustné emise, obrací se v poslední době rostoucí měrou pozornost ochránců životního prostředí také k rajskému plynu vzhledem k tomu, že rajský plyn nezanedbatelnou měrou přispívá k odbourání stratosférického ozonu a tedy i ke skleníkovému efektu.

Po omezení emisí rajského plynu vznikajícího v průmyslu kyseliny adipové, představuje výroba kyseliny dusičné největší zdroj průmyslových emisí rajského plynu. Z důvodu ochrany životního prostředí tedy existuje potřeba technických řešení, která by omezila emise rajského plynu a NO<sub>x</sub> při výrobě kyseliny dusičné.

K odstranění  $\text{NO}_x$  z odplynu výroby kyseliny dusičné existují četné způsobové varianty (které zde budou označeny jaji  $\text{DeNO}_x$ -stupeň), jakými jsou chemická mokrá úprava (praní), adsorpční postupy nebo katalytické redukční postupy. Přehled těchto postupů je uveden v Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, sv. A17, VCH Weinheim (1991) (D1). Z těchto postupů je třeba především uvést selektivní katalytickou redukci (SCR)  $\text{NO}_x$  působením amoniaku na  $\text{N}_2$  a  $\text{H}_2\text{O}$ , která může probíhat v závislosti na použitém katalyzátoru při teplotách od asi  $150^\circ\text{C}$  do asi  $450^\circ\text{C}$  a která umožňuje odbourání více než 90 %  $\text{NO}_x$ . Tato redukce je nejvíce používanou variantou snížení obsahu  $\text{NO}_x$  při produkci kyseliny dusičné, avšak nevede, stejně jako ostatní varianty, ke snížení obsahu  $\text{N}_2\text{O}$ .

Kromě toho je podle současného stavu techniky zapotřebí oddělený druhý katalyzátorový stupeň, který je vhodným způsobem kombinován s  $\text{DeNO}_x$ -stupněm.

Tato skutečnost tvoří například podstatu způsobu popsaného v patentovém dokumentu US-A-5,200,162, při kterém je za  $\text{DeNO}_x$ -stupněm zařazen rozklad  $\text{N}_2\text{O}$  v odplynu, který rovněž obsahuje  $\text{NO}_x$ . Přitom se alespoň dílčí proud odplynu, který opouští stupeň rozklad  $\text{N}_2\text{O}$ , ochladí a znovu zavádí do tohoto stupně, aby se zabránilo přehřátí tohoto stupně v důsledku exotermického průběhu rozkladu  $\text{N}_2\text{O}$ . Vynález se vztahuje na odplyny s obsahem  $\text{N}_2\text{O}$  až 35 % obj., a tedy například na odplyny z výroby kyseliny adipové.

Způsob uváděný firmou Shell se týká současného odstranění  $\text{NO}_x$  a  $\text{N}_2$  ve zbytkovém plynu výroby kyseliny dusičné (Clark D.M., Maaskant O.L., Crocker M, The Shell

DeNO<sub>x</sub> System: A novel and cost effective NO<sub>x</sub> removal Technology as applied in nitric acid manufacture and associated processes, prezentováno na Nitrogen '97, Ženeva, 9-11.únor 1997 (D2)).

Tento postup označovaný jako Shell Reactor System je založen na tak zvaném laterálním proudovém reaktorovém principu (Lateral-Flow-Reactor-Princip), přičemž je DeNO<sub>x</sub>-stupeň provozován již při relativně nízkých teplotách (od 120 °C). K odstranění N<sub>2</sub>O se používá amorfni katalyzátor na bázi oxidu kovu.

Při styku odpovídajícího katalyzátoru se zbytkovým plynem, který opouští absorpční věž s teplotou 20 až 30 °C, je rozmezí možných pracovních teplot předem dáno provozní teplotou turbíny zbytkového plynu.

Turbína zbytkového plynu by totiž měla být z technického a hospodářského hlediska celkového procesu provozována nejvýhodněji při vstupních teplotách nižších než 550 °C a pokud možno vysokém  $\Delta T$  a  $\Delta p$ .

To je obzvláště významné pro odstranění N<sub>2</sub>O, poněvadž k tomu jsou podle současného stavu techniky zapotřebí výrazně vyšší teploty, než při kterých se provádí katalytická redukce NO<sub>x</sub>. Hospodárnost této volby je proto závislá na dostatečné účinnosti katalyzátoru.

Přehled četných katalyzátorů, jejichž základní vhodnost pro rozklad a redukci ražského plynu byla již prokázána, je

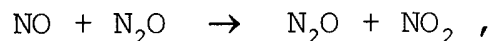
uveden v Kapteijn F., Rodriguez-Mirasol J., Moulijn J.A., Appl.Cat. B:Environmental 9 (1996) 25-64 (D3).

Jako obzvláště vhodné pro rozklad  $\text{NO}_2$  se mezi jiným jeví katalyzátory tvořené zeolity s vyměněným kovem.

Zde používané zeolity se vyrobí iontovou výměnou ve vodném roztoku obsahující soli kovů. Pro tuto iontovou výměnu se používají kovy z množiny zahrnující měď, kobalt, rhodium, iridium, ruthenium a palladium. Zeolity obsahující měď jsou velmi citlivé na vodní páru a ztrácí za těchto podmínek rychle svojí účinnost (M. Sandoval, V.H. Schwieger, Tissler A, Turek T., Chemie Ingenieur Technik 70 (1998) 878-882 (D5), zatímco ostatní zde uvedené kovy jsou poměrně drahé.

Za použití zeolitu dopovaného železem typu Fe-ZSM-5 bylo za odpovídajících podmínek, které jsou uvedeny v tabulce 1 patentového dokumentu US-A-5,171,533, v nepřítomnosti  $\text{NO}_x$ ,  $\text{H}_2$  a  $\text{O}_2$  při teplotě  $450^\circ\text{C}$  dosaženo pouze 20% odbourání  $\text{N}_2\text{O}$ .

Nicméně v případě Fe-ZSM-5 je účinnost tohoto zeolitu při odbourání  $\text{N}_2$  výrazně zvýšena v přítomnosti odpovídajících množství  $\text{NO}$ , což je vysvětlováno reakcí



která je katalyzována zeolitem Fe-ZSM-5 (Kapteijn F, Marban G., Rodriguez-Mirasol J., Moulijn J.A., Journal of

Catalysis 167 (1997) 256-265 (D6); Kapteijn F, Mul G., Marban G, Rodrigueguez-Mirasol J, Moulijn J.A., Studies in Surface Science and Catalysis 101 (1996) 641-650 (D7)).

V nepřítomnosti  $\text{NO}_x$  byla pro zeolity s vyměněnou mědí nebo s vyměněným kobaltem stanovena vyšší účinnost, než jaká byla stanovena pro odpovídající zeolity s vyměněným železem.

V dokumentech dosavadního stavu techniky (D6, D7) se obvykle pro odbourání  $\text{N}_2\text{O}$  v přítomnosti katalyzátoru Fe-ZSM-5 při teplotě  $400^\circ\text{C}$  používají ekvimolární množství  $\text{NO}$  a  $\text{N}_2$ . Podle dokumentů D6 a D7 klesá účinek  $\text{NO}_x$  na odbourání  $\text{N}_2\text{O}$  s klesajícím poměrem  $\text{NO}/\text{N}_2\text{O}$ , takže při poměru  $\text{NO}/\text{N}_2\text{O}$  nižším než 0,5 již není odbourání  $\text{N}_2\text{O}$  uspokojivé.

Nejlepší výsledky byly pozorovány při molárním poměru  $\text{NO}/\text{N}_2\text{O}$  vyšším nebo rovném 1.

Při použití takových katalyzátorů pro redukci  $\text{N}_2\text{O}$  v odplyně z výroby kyseliny dusičné mohl být podle autorů vytvořený  $\text{NO}_2$  zpětně veden do procesu výroby kyseliny dusičné. Koncentrace  $\text{NO}_x$  a  $\text{N}_2\text{O}$  v odplyně se přitom v závislosti na způsobové variantě pohybují okolo 1000 ppm.

Zeolity obsahující železo založené na ferrieritu pro redukci plynů obsahujících  $\text{N}_2\text{O}$  jsou předmětem řešení podle patentového dokumentu WO99/34901. Zde použité katalyzátory obsahují 80 až 90 % ferrieritu, jakož i další vazebné podíly. Obsah vody v plynech určených pro redukci leží v rozmezí od 0,5 do 5 %. Při srovnání různých zeolitových

typů bylo nejlepších výsledků při odbourání  $N_2O$  dosaženo se zeolity typu FER (ferrierit) při teplotách 375 až 400 °C (97% odbourání  $N_2O$  při teplotě 375 °C a poměru  $NO/N_2O = 1$ ). Výrazně nižší stupeň odbourání byl pozorován při použití zeolitů typu MFI (pentasil) nebo MOR (mordenit). Při použití zeolitů obsahujících železo typu MFI bylo za výše uvedených podmínek dosaženo maximálně pouze 62% odbourání.

Vzhledem k výše uvedenému dosavadnímu stavu techniky existuje potřeba zejména v případě výroby kyseliny dusičné poskytnout hospodárný proces, který by umožňoval kromě vysokého stupně odbourání  $NO_x$  také uspokojivé odbourání  $N_2O$ .

Dobré výsledky odbourání  $N_2O$  by měly být zejména dosaženy také při substechiometrickém poměru  $NO_x/N_2$ , obzvláště při poměru nižším než 0,5, výhodně při poměru nižším než 0,1, jaké se vyskytují po snížení obsahu  $NO_x$ .

#### Podstata vynálezu

Vynález splňuje výše uvedený cíl a týká se způsobu snížení koncentrací  $NO_x$  a  $N_2O$  ve zbytkovém plynu z výroby kyseliny dusičné, přičemž zbytkový plyn opouštějící absorpční věž se před vstupem do turbíny zbytkového plynu vede skrze kombinaci dvou stupňů, kde v prvním stupni se redukuje obsah  $NO_x$  (De $NO_x$ -stupeň) ve zbytkovém plynu a ve druhém stupni se redukuje obsah  $N_2O$  (De $N_2O$ -stupeň) ve zbytkovém plynu, přičemž poměr  $NO_x/N_2O$  před vstupem zbytkového plynu do druhého stupně je v rozmezí od 0,001 do 0,5, výhodně v rozmezí od 0,001 do 0,2, zejména v rozmezí od 0,01 až 0,1, a tento zbytkový plyn je ve druhém stupni

ve styku s katalyzátorem, který v podstatě obsahuje jeden nebo více zeolitů obsahujících železo.

Katalyzátory použité v rámci vynálezu obsahují v podstatě více než 50 % hmotnosti, zejména více než 70 % hmotnosti, jednoho nebo více zeolitů obsahujících železo. Takto může být například v katalyzátoru použitém v rámci vynálezu vedle zeolitu Fe-ZSM-5 obsažen další železo-obsahující zeolit, jakým je například zeolit typu MFI nebo MOR. Kromě toho může katalyzátor použitý v rámci vynálezu obsahovat další o sobě známé přísady, jako například pojivo.

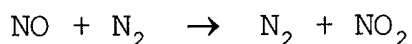
Katalyzátory použité v DeN<sub>2</sub>O-stupni jsou výhodně založeny na zeolitech, do kterých bylo zabudováno iontovou výměnou v pevné fázi železo. Obvykle se přitom vychází z komerčně dostupných amonium-zeolitů (například MH<sub>4</sub>-ZSM-5) a z odpovídajících solí železa (například FeSO<sub>4</sub> x 7 H<sub>2</sub>O), přičemž se tyto složky mechanicky vzájemně intenzivně promísí v kulovém mlýnu při okolní teplotě (Turek a kol., Appl.Catal. 184, (1999) 249-256, EP-A-0 955 080). Takto získaný katalyzátorový prášek se potom kalcinuje v komorové peci na vzduchu při teplotě v rozmezí od 400 do 600 °C. Po kalcinaci se zeolit obsahující železo intenzivně promíchá v destilované vodě a po odfiltrování se vysuší. Potom se k takto získanému zeolitu obsahujícímu železo přidá vhodné pojivo, získaná směs se promísí a posléze vytlačuje například do tvaru válečkovitých katalyzátorových tělísek. Jako pojiva jsou vhodná obvykle používaná pojiva, přičemž nejvíce používanými pojivy jsou v daném případě hlinitokřemičitany, jako například kaolin.

V rámci vynálezu obsahují použitelné zeolity železo. Obsah železa, vztažený na hmotnost zeolitu, může přitom činit až 25 %, výhodně však 0,1 až 10 %. Výhodně jsou zeolit nebo zeolity obsahující železo a obsažené v katalyzátoru zeolity typu MFI, BEA, FER, MOR nebo/a MEL. Přesné údaje týkající se výstavby nebo struktury těchto zeolitů jsou uvedeny v Atlas of Zeolithe Structure Types, Elsevier, 4<sup>th</sup> revised Edition 1996. Výhodnými zeolity v rámci vynálezu jsou zeolity typu MFI (pentasil) nebo MOR (mordenit). Obzvláště výhodnými zeolity jsou zeolity typu Fe-ZSM-5.

V rámci vynálezu jsou DeN<sub>2</sub>O-katalyzátory v kombinaci s předřazeným DeNO<sub>x</sub>-stupněm uspořádány mezi absorpční věží a turbínou zbytkového plynu tak, že zbytkový plyn opouštějící absorpční věž se nejdříve vede při teplotě nižší než 400 °C, zejména nižší než 350 °C do reaktoru (první stupeň), ve kterém se obsah NO<sub>x</sub> ve zbytkovém plynu sníží například až na hodnotu nižší než 100 ppm (viz obr.2). Provozní tlak tohoto prvního stupně výhodně leží mezi 0,1 až 1,5 MPa, zejména mezi 0,4 až 1,2 MPa.

Výhodně DeNO<sub>x</sub>-stupeň odpovídá způsobu snížení emisí NO<sub>x</sub> obvykle používanému v rámci výroby kyseliny dusičné podle dosavadního stavu techniky. Obsah NO<sub>x</sub> ve zbytkovém plynu však musí být ještě dostatečně vysoký k tomu, aby mohlo dojít k účinnému kokatalytickému účinku NO nebo NO<sub>2</sub> v následně zařazeném DeN<sub>2</sub>O-stupni.

Při provozu DeN<sub>2</sub>O-stupně bez předběžně zařazeného DeNO<sub>x</sub>-stupně, t.zn. při vstupním proudu s téměř ekvimolárními množstvími NO a N<sub>2</sub>O, je zpětné vedení NO<sub>2</sub> vytvořeného podle reakce



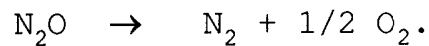
do procesu výroby kyseliny dusičné již neekonomické vzhledem k relativně nízké koncentraci  $\text{NO}_2$ , která je nižší než 2000 ppm.

Obsah  $\text{N}_2\text{O}$  ve zbytkovém plynu zůstane v  $\text{DeNO}_x$ -stupni v podstatě nezměněn. Takto má zbytkový plyn po opuštění prvního stupně obvykle obsah  $\text{NO}_x$  v rozmezí od 1 do 200 ppm, výhodně v rozmezí od 1 do 100 ppm, zejména v rozmezí od 1 do 50 ppm, a obsah  $\text{N}_2\text{O}$  v rozmezí od 200 do 2000, výhodně v rozmezí od 500 do 1500. Po opuštění  $\text{DeNO}_x$ -stupně je poměr  $\text{NO}_x/\text{N}_2\text{O}$  roven 0,001 až 0,5, výhodně 0,001 až 0,2, zejména 0,01 až 0,1. Obsah vody ve zbytkovém plynu obvykle leží jak po opuštění absorpční věže, popř.  $\text{DeNO}_x$ -stupně, tak i po opuštění  $\text{DeN}_2\text{O}$ -stupně v rozmezí od 0,05 do 1 %, výhodně v rozmezí od 0,1 do 0,8 %, zejména v rozmezí od 0,1 do 0,5 %.

Takto upravený zbytkový plyn se nyní vede do následně zařazeného  $\text{DeN}_2\text{O}$ -stupně, ve kterém dochází k odbourání  $\text{N}_2\text{O}$  na  $\text{N}_2$  a  $\text{O}_2$  za využití kokatalytického efektu  $\text{NO}_x$  v přítomnosti odpovídajícího zeolitového katalyzátoru.

S překvapením bylo zjištěno, že v přítomnosti zeolitových katalyzátorů obsahujících železo a použitých v rámci vynálezu stupeň odbourání  $\text{N}_2\text{O}$  drasticky vzroste také v přítomnosti malých množství  $\text{NO}_x$ , t.zn. při molárním poměru  $\text{NO}_x/\text{N}_2\text{O}$  nižším než 0,5 (viz obr.1). Je to efekt, který výrazně sílí s rostoucí teplotou. Takto je v rámci vynálezu například při teplotě 450 °C ještě dostatečný molární poměr  $\text{NO}_x/\text{N}_2\text{O}$  0,01 k tomu, aby se v přítomnosti katalyzátoru Fe-ZSM-5 snížila koncentrace  $\text{N}_2\text{O}$  ze 72 % na 33

%. To je tím podivuhodnější vzhledem k tomu, že podle dosavadního stavu techniky je urychlené odbourání  $N_2O$  přičítáno již zmíněné stechiometrické reakci  $N_2O$  s  $NO$ . Zda se, že  $NO_x$  při dostatečné teplotě a nízkém poměru  $NO_x/N_2O$  přebírá roli homogenního kokatalyzátoru, který urychluje odbourání  $N_2O$  podle rovnice



Při poměru  $NO_x/N_2O$  ve výše uvedeném rozmezí je v dále zařazeném  $DeN_2O$ -stupni možné maximální odbourání  $N_2O$ . Jakmile však uvedený poměr klesne pod 0,001, klesne také odbourání  $N_2O$  na již nepřijatelnou hodnotu (viz příklad 5). Po opuštění  $DeN_2O$ -stupně leží obsah  $N_2O$  v rámci způsobu podle vynálezu v rozmezí od 0 do 200 ppm, výhodně v rozmezí od 0 do 100 ppm, zejména v rozmezí od 0 do 50 ppm.

Přitom je provozní teplota  $DeN_2O$ -stupně zejména určena požadovaným stupněm odbourání  $N_2O$  a množstvím  $NO_x$  obsaženým ve zbytkovém plynu, i když je také závislá, jak je to odborné veřejnosti známo a jak je tomu téměř u všech procesů katalytického čištění odplynů, do značné míry na využití katalyzátoru, což znamená na prosazení odplynu vztaheném na množství katalyzátoru. Výhodně leží provozní teplota druhého stupně v rozmezí od 300 do 550 °C, zejména v rozmezí od 350 do 500 °C, při tlaku v rozmezí od 0,1 do 1,5 Mpa, zejména v rozmezí od 0,4 do 1,2 MPa. Se stoupajícím tlakem roste i kokatalytický účinek  $NO_x$  na rozklad  $N_2$ , takže zvýšením tlaku lze dosáhnout dalšího snížení provozní teploty.

Kromě toho je třeba při stanovení uvedené provozní teploty vzít v úvahu také obsah kyslíku a  $H_2O$ , který při způsobu provozu a u způsobových variant výroby kyseliny dusičné může kolísat v určitých mezích a který má inhibující účinek na konverzi  $N_2O$ . Obsah  $O_2$  leží v rozmezí od 1 do 5 % obj., zejména v rozmezí od 1,5 do 4 % objemu.

U zeolitových katalyzátorů obsahujících železo lze při teplotách v rozmezí od 300 do 550 °C, výhodně v rozmezí od 350 do 500 °C, dosáhnout stupně odbourání  $N_2O$  vyšších než 90 %, zejména vyšších než 95 %. S rostoucí teplotou je ještě možné dosáhnout uspokojivého odbourání  $N_2O$  také při poměru  $NO_x/N_2O$  rovném 0,01.

Způsob podle vynálezu umožňuje kombinací De $NO_x$ -stupně a De $N_2O$ -stupně snížit obsah  $NO_x$  a obsah  $N_2O$  ve zbytkovém plynu z výroby kyseliny dusičné na minimální hodnotu. Uspořádáním De $NO_x$ -stupně před De $N_2O$ -stupněm a mezi absorpční věží a turbínou zbytkového plynu je způsob podle vynálezu kromě toho vzhledem k monotonně rostoucímu teplotnímu profilu velmi hospodárný.

Dále je provádění procesu při uspořádání obou stupňů před dekompresní turbínou obzvláště výhodné vzhledem k tomu, že oba stupně mohou být provozovány za tlaku (vždy v závislosti na použité  $HNO_3$ -zůsobové variantě v rozmezí mezi 0,4 a 1,1 MPa), což podmiňuje možnost snížení účinného nutného objemu reaktoru, popřípadě katalyzátoru.

Provozováním De $NO_x$ -stupně již při relativně nízkých teplotách kromě toho zajišťuje dosažení dostatečného

snížení obsahu  $\text{NO}_x$  také při provozování zařízení, u kterého je k dispozici jen málo procesního tepla.

Další výhodou uspořádání obou stupňů mezi absorpční věží a turbínou zbytkového plynu v monotonně stoupajícím teplotním profilu spočívá v tom, že zbytkový plyn opouštějící kombinaci podle vynálezu může být veden bez předcházejícího ochlazení a bez dalších opatření týkajících se čištění plynu přímo do turbíny zbytkového plynu, ve které dochází k optimálnímu zpětnému získání kompresní a tepelné energie.

#### Příklady provedení vynálezu

Příklady 1 až 5

##### DeNO<sub>x</sub>-Stupeň

Před DeN<sub>2</sub>O-katalyzátorem se jako DeNO<sub>x</sub>-katalyzátor použije klasický SCR-katalyzátor na bázi V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> (viz G.Ertl, H. Knözinger, J.Weitkamp: Handbook of Heterogeneous Catalysis, sv.4, str. 1633-1668) popsany pro použití NH<sub>3</sub> jako redukčního činidla. Tento katalyzátor je provozován při teplotě 350 °C. V závislosti na přivedeném množství NH<sub>3</sub> byly na výstupu z DeNO<sub>x</sub>-stupně nastaveny různé obsahy NO<sub>x</sub> a tím i poměry NO<sub>x</sub>/N<sub>2</sub>O.

##### DeN<sub>2</sub>O-Stupeň

Výroba katalyzátoru obsahujícího železo typu MFI se provádí iontovou výměnou v pevné fázi, přičemž se vychází z komerčně dostupného zeolitu v amoniovém cyklu (ALSI-PENTA, SM27). Detailní údaje týkající se přípravy katalyzátoru jsou uvedeny v M.Rauscher, K.Kesore, R.Münig, W.Schwieger, A. Tissler, T. Turek, Appl. Catal.184 (1999) 249-256.

Získané katalyzátorové prášky se potom kalcinují na vzduchu po dobu 6 hodin při teplotě 823 K, promyjí a vysuší přes noc při teplotě 383 K. Po přidání odpovídajících pojiv následuje vytlačování do tvaru válečkovitých katalyzátorových tělísek (2 x 2 mm).

Pokusy byly prováděny ve stacionárně provozované průtokové aparatuře se zařazenými analytickými stanoveními vždy při prostorové rychlosti  $10\ 000\ \text{h}^{-1}$ .

Vsázka měla následující složení:

1000 ppm	$\text{NO}_x$
1000 ppm	$\text{N}_2\text{O}$
0,5 % obj.	$\text{H}_2\text{O}$
2,5 % obj.	$\text{O}_2$
zbytek	$\text{N}_2$ .

Obměňováním použitého množství  $\text{NH}_3$  byly stanoveny zbytkové koncentrace  $\text{NO}_x$  a  $\text{N}_2\text{O}$ , které jsou uvedeny v následující tabulce.

## Tabulka

Př.	Množství NH <sub>3</sub> (ppm)	Získaná koncentrace NO <sub>x</sub> (po DeNO <sub>x</sub> - stupni při 350 °C) (ppm)	Získaný poměr NO <sub>x</sub> /N <sub>2</sub> O (Po DeNO <sub>x</sub> - stupni)	Získaná koncentrace N <sub>2</sub> O (po DeN <sub>2</sub> O- stupni při 475 °C) (ppm)
1	500	500	0,5	40
2	800	200	0,2	54
3	950	50	0,05	81
4	990	10	0,01	99
5	1000	<1	<0,001	462

Jak je zřejmé z výše uvedených příkladů, je možné dosáhnout vysokého stupně odbourání N<sub>2</sub>O až do poměru NO<sub>x</sub>/N<sub>2</sub>O 0,001, zejména 0,01. Jestliže uvedený poměr klesne pod tuto hodnotu, potom již nelze zajistit dostatečné odbourání vzhledem k již nedostatečné kokatalytické funkci NO<sub>x</sub>.

## P A T E N T O V É      N Á R O K Y

1. Způsob snížení koncentrace  $\text{NO}_x$  a  $\text{N}_2\text{O}$  ve zbytkovém plynu z výroby kyseliny dusičné, v y z n a č e n ý t í m, že se zbytkový plyn opouštějící absorpční věž vede před vstupem do turbíny zbytkového plynu skrze kombinaci dvou stupňů, přičemž se v prvním stupni sníží obsah  $\text{NO}_x$  ve zbytkovém plynu katalytickým redukčním způsobem a ve druhém stupni se sníží obsah  $\text{N}_2\text{O}$  zbytkového plynu rozkladem na dusík a kyslík, molární poměr  $\text{NO}_x/\text{N}_2\text{O}$  před vstupem zbytkového plynu do druhého stupně je v rozmezí od 0,001 do 0,5 a tento zbytkový plyn se uvede ve druhém stupni do styku s katalyzátorem, který obsahuje jeden nebo více zeolitů obsahujících železo, přičemž provozní tlak ve druhém stupni činí 0,4 až 1,2 MPa.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č e n ý t í m, že zeolit nebo zeolity obsahující železo a obsažené v katalyzátoru jsou zeolity typu MFI, BEA, FER, MOR nebo/a MEL.

3. Způsob podle nároku 2, v y z n a č e n ý t í m, že zeolit nebo zeolity obsahující železo jsou zeolity typu MFI.

4. Způsob podle nároku 3, v y z n a č e n ý t í m, že zeolitem je zeolit Fe-ZSM-5.

5. Způsob podle alespoň jednoho z předcházejících nároků, v y z n a č e n ý t í m, že teplota prvního stupně je nižší než 400 °C, výhodně nižší než 350 °C.

6. Způsob podle alespoň jednoho z předcházejících nároků, v y z n a č e n ý t í m, že teplota druhého stupně leží v rozmezí od 300 do 550 °C, výhodně v rozmezí od 350 do 500 °C.

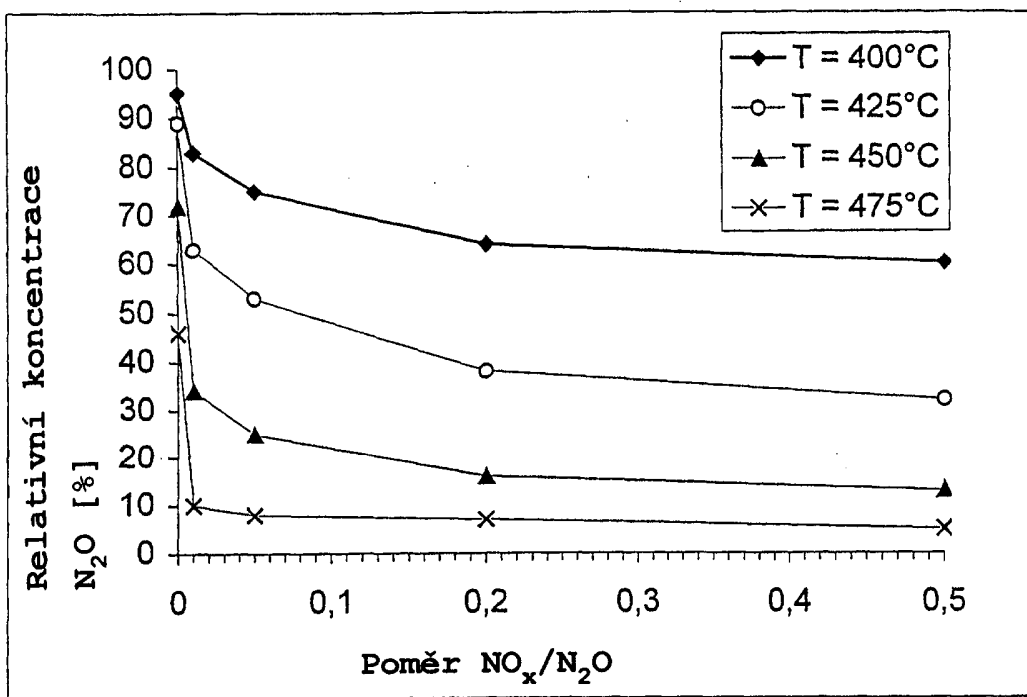
7. Způsob podle alespoň jednoho z předcházejících nároků, v y z n a č e n ý t í m, že oba stupně se provozují při tlaku v rozmezí od 0,4 do 1,2 MPa.

8. Způsob podle alespoň jednoho z předcházejících nároků, v y z n a č e n ý t í m, že první stupeň je provozován podle SCR-způsobu.

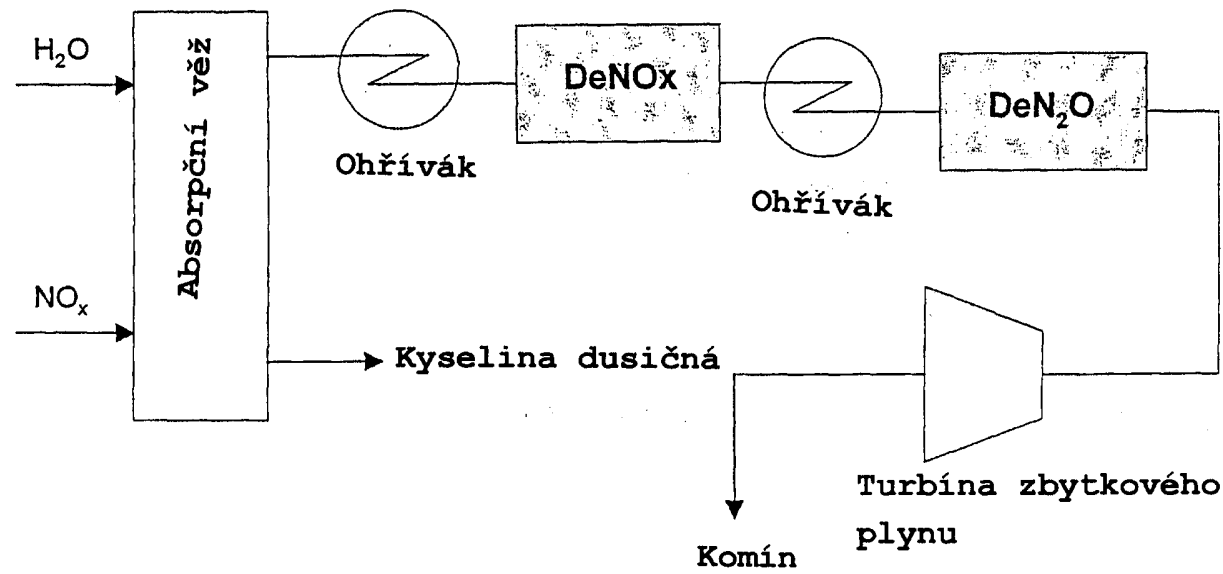
9. Způsob podle alespoň jednoho z předcházejících nároků, v y z n a č e n ý t í m, že se použije zbytkový plyn po opuštění absorpční kolony a před vstupem do prvního nebo druhého stupně, jehož obsah vody leží v rozmezí od 0,05 do 1 % obj., zejména v rozmezí od 0,1 do 0,8 % objemu.

10. Způsob podle alespoň jednoho z předcházejících nároků, v y z n a č e n ý t í m, že se použije zbytkový plyn před vstupem do druhého stupně, jehož obsah NO<sub>x</sub> leží v rozmezí od 1 do 200 ppm a jehož obsah N<sub>2</sub>O leží v rozmezí od 200 do 2000.

Zastupuje:



OBR. 1



OBR. 2