

*B01J 38/48* (2006.01)  
*B01J 38/50* (2006.01)  
*B01J 38/60* (2006.01)  
*B01J 38/62* (2006.01)  
*B01J 38/64* (2006.01)

(19)  
 ČESKÁ  
 REPUBLIKA



ÚŘAD  
 PRŮMYSLOVÉHO  
 VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2019-523**  
 (22) Přihlášeno: **09.08.2019**  
 (30) Právo přednosti:  
**07.01.2019 PL P.428501**  
 (40) Zveřejněno: **15.07.2020**  
**(Věstník č. 29/2020)**  
 (47) Uděleno: **22.12.2021**  
 (24) Oznámení o udělení ve věstníku: **02.02.2022**  
**(Věstník č. 5/2022)**

(56) Relevantní dokumenty:  
 WO 0012211 A1; CN 107096578 A; EP 0353467 A1; US 6241826 B1.

(73) Majitel patentu:  
 Uniwersytet Śląski w Katowicach, 40-007  
 Katowice, PL  
 AD MOTO Rafał Zawisz, 40-203 Katowice, PL

(72) Původce:  
 Maciej Kapkowski, 42-248 Przyrów, PL  
 Tomasz Siudyga, 41-936 Bytom, PL  
 Jarosław Polański, 40-750 Katowice, PL  
 Anna Niemczyk-Wojdyła, 44-100 Gliwice, PL

(74) Zástupce:  
 FAJNOR IP s.r.o., Pobřežní 249/46, 186 00 Praha  
 8, Karlín

destilované, na dobu nejméně 5 minut, a po ukončení poslední fáze ponoření katalyzátoru ve vodě následuje sušení při teplotě od 0 do 600 °C po dobu nejméně 5 minut, a čisticí roztoky použité během regenerace jsou přednostně recyklovány.

(54) Název vynálezu:  
**Způsob regenerace zcela nebo částečně deaktivovaných katalyzátorů SCR**

(57) Anotace:  
 Způsob regenerace zcela nebo částečně deaktivovaného katalyzátoru SCR, zejména ve formě mřížkové desky z nerezové oceli nebo voštiny obsahující ve složení anatasovou formu oxidu titaničitého (TiO<sub>2</sub>), s příměsí oxidů aktivních kovů: oxidem vanadičným V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, oxidem wolframovým WO<sub>3</sub> nebo oxidem molybdenovým MoO<sub>3</sub> a kalcinovaným, spočívá v tom, že regenerovaný katalyzátor SCR je ponořen, s výhodou úplně, do jednoho nebo odděleně/zvlášť a v jakémkoliv pořadí do dvou nebo tří nebo čtyř vicesložkových čisticích roztoků s následujícím složením:  
 - roztok I obsahující: 0,1 až 99,7 % hmotn. CH<sub>3</sub>COOH a/nebo 0,1 až 99,7 % hmotn. glycerínu a/nebo 0,1 až 99,7 % hmotn. acetonu a/nebo 0,1 až 99,7 % hmotn. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  
 - roztok II obsahující: 0,1 až 99,7 % hmotn. CH<sub>3</sub>COOH a/nebo 0,1 až 99,7 % hmotn. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a/nebo 0,1 až 99,7 % hmotn. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a/nebo 0,1 až 99,7 % hmotn. (COOH)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O,  
 - roztok III obsahující: 0,1 až 99 % hmotn. NaOH a 1 až 99,9 % hmotn. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,  
 - roztok IV obsahující: 0,1 až 99,9 % hmotn. CH<sub>3</sub>COOH a 0,1 až 99,9 % hmotn. H<sub>2</sub>O,  
 přičemž doba ponoření činí nejméně 30 minut pro každý roztok I až IV, po každé fázi ponoření v určitém roztoku následuje ponoření katalyzátoru do vody, s výhodou

## Způsob regenerace zcela nebo částečně deaktivovaných katalyzátorů SCR

### Oblast techniky

5

Předmětem vynálezu je způsob regenerace plně nebo částečně deaktivovaných katalyzátorů SCR (selektivní katalytická redukce, z anglického Selective Catalytic Reduction), používaných zejména v elektrárnách a průmyslových závodech na spalování paliv s vysokým obsahem popela (> 25 %) a způsob využití čisticích roztoků použitých v době regenerace.

10

### Dosavadní stav techniky

Zdrojem emisí oxidů dusíku do atmosféry je spalování fosilních paliv, hlavně v sektoru dopravy, výroby a energetiky. Znečištění ovzduší může být způsobeno kompozicí v různých kvantitativních a kvalitativních poměrech šesti sloučenin, které obsahují ve svém složení dusík a kyslík. Dva oxidy dusíku jsou škodlivé složky smogu, zatímco ostatní se nevyskytují ve volném stavu nebo nemají toxické vlastnosti. Lze předpokládat, že škodlivá směs NO<sub>x</sub> je kombinací složek oxidu dusnatého (NO) a oxidu dusičitého (NO<sub>2</sub>) v poměru objemově adekvátně 95 % : 5 %. Škodlivost oxidů dusíku může být vyobrazena srovnáním s jinými plyny, například NO<sub>x</sub> : SO<sub>x</sub> : CO<sub>x</sub> : CH<sub>x</sub> = 100 : 32 : 10 : 0,1. Oxidy dusíku jsou tedy několikanásobně škodlivější než oxidy síry (SO<sub>2</sub>) a desetinásobně škodlivější než oxidy uhlíku (CO). Například NDS (limitní hodnota pro expozici na pracovišti) pro NO<sub>2</sub> činí 5 mg/m<sup>3</sup>, několikaminutová expozice koncentraci v rozmezí 7,5 až 9,4 mg/m<sup>3</sup> způsobuje zvýšený odpor dýchacích cest po dobu několika minut, zatímco krátkodobá expozice koncentrace 94 až 7500 mg/m<sup>3</sup> způsobuje plicní edémy a smrt [R. H. Dreisbach, W. D. Robertson "Vademecum zatruć", Vyd. III PZWL Warszawa 1995 a „Tlenki azotu” Kryteria Zdrowotne Środowiska. Svazek 4 PZWL 1983 MZIOS Departament Inspekcji Sanitarnej]. Stávající právní předpisy v oblasti ochrany životního prostředí, tj. Směrnice 2010/75/EU ze dne 1.1.2016, předpokládají v roce 2020 snížení emisí NO<sub>x</sub> o 35 % oproti roku 2013. Aktuálně realizované procesy omezení emisí a/nebo využití NO<sub>x</sub> je možné rozdělit na tři skupiny:

30

- zušlechťování paliv zpracováním surovin a odstraněním sloučenin dusíku,
- zlepšení podmínek a technologických procesů spalování s cílem omezení tvorby NO<sub>x</sub>,
- čištění odpadních plynů chemickým rozkladem NO<sub>x</sub>.

35

Metody rozkladu NO<sub>x</sub>, které provádějí příslušné průmyslové závody a elektrárny, je možné rozdělit na primární a sekundární. Primární jsou založeny na omezení procesu oxidace dusíku a v důsledku toho snížení tvorby NO<sub>x</sub> v komoře topeniště. Nevýhodou primárních technologií je významná míra komplikací ovládání a kontroly procesů spalování a zvýšené riziko uvolňování do ovzduší produktů neúplného spalování uhlovodíků nebo sazí, základní předností jsou nízké náklady společně s příznivým poměrem denitrace odpadních plynů. Sekundární metody se dělí na dvě konkurenční technologie: SNCR a SCR. Selektivní nekatalytická redukce (SNCR) je prováděná v rozsahu 850 až 1050 °C, zajišťuje redukcí do 60 % emisí NO<sub>x</sub> v energetických kotlích. Nejčastěji se jí spojuje s primárními metodami, čímž lze dosáhnout optimalizace redukce NO<sub>x</sub> na současné normy vyplývající ze směrnice 2010/75/EU. Nevýhodou této metody je nutnost udržení úzkého rozsahu teploty provádění rozkladu NO<sub>x</sub>, zatímco výhodou jsou nižší náklady oproti konkurenční technologii selektivní katalytické redukce (SCR). Poslední z výše zmiňovaných metod klasifikovaná jako BAT (ang. Best Available Technology) je nejlepší metoda rozkladu NO<sub>x</sub>, realizovaná v katalytických procesech v teplotách v rozsahu 150 až 550 °C s redukčním činidlem (amoniak nebo močovina). V současné době jsou na trhu dostupná technologická řešení v oblasti rozkladu NO<sub>x</sub>, která umožňují teoreticky 100% účinnost procesu, avšak v praxi se omezují na úroveň právních předpisů týkajících se životního prostředí, což činí cca 90% účinnost. Tradičně může být proces SCR prováděn v technologiích low-dust (s nízkým obsahem prachu) a high-dust

55

(s vysokým obsahem prachu). Systém high-dust zajišťuje vysokou teplotu, která je nutná pro aktivaci katalyzátoru bez nutnosti ohřívání výfukových plynů, na úkor životnosti katalyzátoru, a tudíž zvýšení velkých finančních nákladů na jeho výměnu. Systém low-dust chrání před škodlivými účinky prachových částic a oxidů síry, avšak nutné je dodatečné ohřívání výfukových plynů s cílem aktivace katalyzátoru. Nutnost častější výměny katalyzátoru u technologie high-dust a kompenzace tepelných ztrát v systému low-dust jsou spojené se značnými finančními náklady pro elektrárny nebo průmyslové závody.

Stálá poptávka po elektrárně a poslední právní předpisy, pokud jde o normy emisí NO<sub>x</sub>, vyžaduje od producentů zvyšování technologického standardu zastaralých zařízení pro rozklad oxidů dusíku. Zvláště perspektivní je uvedení do provozu uzlů SCR v průmyslových závodech a elektrárnách. Náklady používání takových katalyzátorů jsou však vysoké, a proto je cílem regenerovat použité katalyzátory s cílem snížení nákladů používání technologie SCR. V současnosti jsou lídrem v oblasti regenerace katalyzátorů SCR společnosti německé (Envirothem GmbH, BASF a Ebinger Katalysatordienst), americké (STEAG SCR-Tech), japonské (Cormetech) a čínské (Suzhou Huale, Longking, Chongqing Yuanda, Tianhe, Zhejiang Tuna, Jiangsu Country Catalyst Generation, Shengxin Qianyuan), nabízející komplexní služby v oblasti prodeje a pozáručního servisu katalyzátorů. Průměrná životnost katalyzátoru SCR v zařízeních spalujících uhlí činí 3 až 4 roky, zatímco v zařízeních spalujících biomasu je deaktivace čtyřikrát rychlejší než v klasických zařízeních na bázi uhlí. Náklady výměny katalyzátoru v závislosti na velikosti zařízení jsou v řádech několika milionů euro.

Doposud univerzální metodou regenerace katalyzátorů SCR používanou v průmyslu jsou lázně s vodním roztokem kyseliny sírové. Zásadní nevýhodou této metody je korozní působení kyseliny na konstrukční součásti katalyzátoru, včetně mřížky z nerezové oceli, která je stavebním prvkem, na kterém je umístěn katalyzátor. Podle údajů z literatury mohou být katalyzátory SCR regenerovány 4 až 7krát. Současná nabídka služeb zahraničních společností uvedených výše, jež se specializují v oblasti regenerace deaktivovaných DeNO<sub>x</sub> katalyzátorů, se vyznačuje komplexním přístupem v oblasti jejich čištění. Následující fáze regenerace katalyzátorů je možné popsat v bodech:

- (I) podtlakové čištění na sucho a mokro s cílem odstranění vrstvy prachu z povrchu katalyzátoru nebo odblokování jeho kanálů,
- (II) vodní lázně s přídavkem povrchově aktivních látek, dispergačních látek, iontoměničů, emulgátorů, kyselin, zásad, jež vymývají z povrchu katalyzátoru deaktivující prvky a usazeniny blokuující aktivní vrstvu,
- (III) střídavé oplachování v deionizované vodě a čištění s použitím ultrazvuků s cílem finálního odstranění zbytků nečistot,
- (IV) impregnace očištěného povrchu katalyzátoru solemi katalyticky aktivních kovů (V, Mo, W),
- (V) sušení a vysokoteplotní kalcinace s cílem redukce soli katalyticky aktivních kovů na oxidy kovů.

Mechanismus deaktivace SCR katalyzátorů (voštinová struktura nebo diskový) se v elektrárnách liší v závislosti na použitém palivovém materiálu. V elektrárnách spalujících biomasu jsou hlavní příčinou deaktivace katalyzátoru alkalické prvky, zatímco v elektrárnách spalujících uhlí se jako hlavní příčinou deaktivace určuje sírany na povrchu katalyzátoru, s výrazným zmenšením plochy povrchu katalyzátoru. Znečištění povrchu katalyzátorů SCR uvedené v literatuře je hlavně: Ca, K,

Mg, Zn, P, B, Mo [O. Kröcher, M. Elsener, *Appl. Catal.*, B. 77 (2008) 215-227], [Y. Zheng, A. D. Jensen, J. E. Johnsson, J. R. Thøgersenb, *Appl. Catal.*, B. 83 (2008) 186-194].

V literatuře se mnohokrát v různých konfiguracích uvádí metoda, jež funguje na principu použití roztoku kyseliny sírové pro oplachování deaktivovaných katalyzátorů SCR s voštinovou strukturou, jako účinná metoda obnovy aktivity katalyzátoru SCR používaného v elektrárnách spalujících uhlí a biomasu. Například regenerace katalyzátoru pomocí této metody probíhá ve třech fázích: (1) mytí deionizovanou vodou; (2) okyselení kyselinou sírovou (pH = 2), a poté oplachování deionizovanou vodou; (3) sušení při teplotě 60 °C po dobu 10 hodin. Regenerace katalyzátoru touto metodou umožňuje dosáhnout konverze oxidů dusíku na úrovni 94 až 98 % v rozsahu teplot 300 až 350 °C [X. Shang, G. Hu, C. He, J. Zhao, F. Zhang, Y. Xu, Y. Zhang, J. Li, J. Chen, *J. Ind. Eng. Chem.* 18 (2012) 513–519].

Podobných výsledků stupně konverze oxidů dusíku (92 %) pro regenerované katalyzátory SCR, získané z elektráren spalujících biosložky, bylo dosaženo propláchnutím katalyzátoru postupně vodou, 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a zředěnou kyselinou sírovou s přidavkem aktivních kovových solí katalyzátoru, tj. síranu vanadylu nebo parawolframanu amonného. Poslední ošetření způsobovalo obnovu aktivní struktury očištěného katalyzátoru a regeneraci kyselých aktivních center na jeho povrchu [R. Khodayari, C.U. Ingemar Odenbrand, *Appl. Catal.*, B. 30 (2001) 87-99].

Popsán je také alkalický čisticí roztok, který může být rovněž účinný při rozpouštění síranů z povrchu katalyzátorů SCR a také může opozdit proces koroze mřížek tvořících skelet katalyzátoru. Proces čištění katalyzátoru SCR poslední metodou spočíval v umístění desek SCR ve zředěném alkalickém roztoku (0,2 M NaOH) při 30 °C po dobu 40 minut, profukování a míchání roztoku vzduchem s deaktivovaným katalyzátorem (10 ml/min, 0,05 MPa). Poté byl zregenerovaný vzorek náležitě vysušen v pořadí 60 °C po dobu 2 h a 120 °C po dobu 2 h. V důsledku došlo u regenerovaného vzorku ke konverzi oxidů dusíku na úrovni 74 až 80 % v rozsahu teplot 300 až 380 °C. Experiment byl proveden v reaktoru s pevným ložem vyrobeným z nerezové trubice o rozměru  $\Phi$  62 mm × 700 mm. Proud vstupního plynu sestával z NO (500 ppm), NH<sub>3</sub> (500 ppm) a O<sub>2</sub> (3 %) v N<sub>2</sub>. Koncentrace O<sub>2</sub> a NO byla měřena pomocí vícesložkového analyzátoru výfukových plynů (T-350, Testo Company, Německo). Objemový průtok plynu (GHSV) v experimentu byl určen jako 7500 h<sup>-1</sup> [Y. Yu, C. He, J. Chen, L. Yin, T. Qiu, X. Meng, *Catal. Commun.*, 39 (2013) 78-81].

V literatuře byl popsán také způsob regenerace katalyzátorů SCR založený na použití čisticí kapaliny se složením: 0,01 až 2 % hmotn. dihydrátu chloridu vápenatého (NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> nebo NH<sub>4</sub>F·HF), 0,1 až 10 % hmotn. kyseliny fosforečné, 0,01 až 2 % hmotn. kyseliny ethylendiamintetraoctové (EDTA), 0,1 až 10 % hmotn. kyseliny citronové (konzervační látka E330), 0,01 až 2 % emulgátoru OP-10 a odpovídající množství vody. Po procesu očištění katalyzátoru SCR byla použita kapalina impregnující vrstvu aktivních kovů 0,1 až 10 % hmotn. síranu (IV) vanadylu, 0,1 až 10 % hmotn. metawolframanu amonného, 0,1 až 5 % hmotn. molybdenanu amonného, 0,1 až 10 % hmotn. síranu (VI) amonného a odpovídajícího množství vody. Čištěný katalyzátor byl testován při teplotě 350 °C v přítomnosti směsi plynů: N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O(g), 5% NO + N<sub>2</sub> 5% SO<sub>2</sub> + N<sub>2</sub>, přičemž byl stanoven objemový průtok plynu GHSV 4725 h<sup>-1</sup>. V důsledku byl katalyzátor SCR regenerován a obnoven na aktivitu v řadech 93,2 až 95 % [L. Chunqi, M. Changsong, C. Xuming a kol. CN 105396626 (A)].

Byl zveřejněn také způsob přípravy čisticího prostředku v určeném pro tento účel zařízení pro čištění SCR katalyzátoru V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> s voštinovou strukturou. Deaktivovaný katalyzátor SCR se v zařízení regeneruje díky fázím ostříkávání vodou pod tlakem, ultrazvukového čištění, druhého ostříkávání vodou pod tlakem, mytí kyselinou, nuceného sušení vzduchem, opětovné implementace aktivních složek, sekundárního sušení nuceným oběhem vzduchu a kalcinace. Účinnou látkou kyselé povahy je (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tvořící hlavní složku roztoku a pomocné látky v následujících fázích EDTA (ethylendiamintetraoctová kyselina). Výhodou metody je ekonomická efektivita a bezpečnost použití reagentů, redukce korozního působení kyseliny sírové

(VI) a eliminace částí iontů těžkých kovů chelatací pomocí EDTA. Výhodou zařízení je také možnost jeho jednoduché přepravy a generování čisticího roztoku v místě skladování katalyzátoru SCR. Očištěný katalyzátor byl testován na spektrometru s infračerveným čidlem Gaset FTIR DX4000 proti směsi NO a NH<sub>3</sub> 800 ppm, O<sub>2</sub> 3 %, N<sub>2</sub> zůstatek, podávané s rychlostí 100 ml/min 3 x 10<sup>5</sup> h<sup>-1</sup> při teplotě 375 °C, což způsobilo konverzi oxidů dusíku v rozsahu 94 až 96 % [G. Tongzhu, CN 103736527 (A)].

V patentové literatuře bylo rovněž popsáno řešení regenerace aktivity katalyzátoru SCR vůči použití kompozice čisticí kapaliny obsahující ve svém složení 10 až 40 % hmotn. etherpolyoxyethylenstearátu mastného alkoholu, 10 až 40 % hmotn. glycerolu, 5 až 30 % hmotn. dispergačního prostředku a 5 až 50 % hmotn. penetrační aniontové látky. Výhodou vynálezu je snížená eluce aktivních kovů z povrchu katalyzátoru SCR a jednoduchý způsob odstranění pozůstatků čisticí kapaliny promytím vodou. Regenerace kyselých center katalyzátoru SCR byla provedena ponořením katalyzátoru do 2,5 % vodného roztoku HNO<sub>3</sub> po dobu 20 minut a poté oplachováním ve vodě, sušením při teplotě 120 °C po dobu 0,5 hodiny a následně kalcinací po dobu 3 hodin při teplotě 450 °C. Očištěný katalyzátor byl testován proti směsi (GSHV 98750h<sup>-1</sup>) se složením 820 ppm NO / 3,2 % O<sub>2</sub> / 10,5 % CO<sub>2</sub> / 6,7 % H<sub>2</sub>O / 850 ppm N<sub>2</sub> v rozsahu teplot 280 až 360 °C, což způsobilo konverzi oxidů dusíku v rozsahu 15,8 až 99,2 % [W. Baodong, S. Qi, L. Bin a kol. CN 105413760 (A)].

Byla popsána také metoda regenerace organickou kyselinou katalyzátoru SCR inaktivovaného alkáliemi, především K, Ca, Na. Způsob zahrnuje následující fáze: (1) provedení foukání pod vysokým tlakem a ultrazvukové čištění na alkalicky deaktivovaném SCR katalyzátoru denitrací, (2) ponoření ošetřovaného alkalicky inaktivovaného SCR katalyzátoru denitrace v roztoku kyseliny octové s objemovou koncentrací 25 až 35 % a pH 2 až 2,3 po dobu 1 hodiny; (3) sušení katalyzátoru ve vzduchové sušárně při konstantní teplotě 120 °C po dobu 5 hodin, s cílem získání regenerovaného SCR katalyzátoru denitrace. V důsledku toho katalytická aktivita redukce oxidů dusíku se obnoví na 93,9 až 98,9 %. Metoda regenerace organickou kyselinou může odstraňovat alkalické oxidy adheující ke katalyzátoru, prakticky neovlivňuje obsah účinných látek na povrchu katalyzátoru SCR, vynechává aktivační proces ponoření v kapalině v tradičních technologiích, což umožňuje uspokojivý výsledek regenerace [Q. Liqiang, J. Yan, P. Yanbo a kol.; CN 105944770 (A)].

Byl zveřejněn také způsob regenerace a optimalizace SCR katalyzátoru denitrace kontaminovaného sírou, arzenem a fosforem. Způsob regenerace aktivity a optimalizace efektivity zahrnuje 3 hlavní fáze: (1) odstranění popelu z povrchu deaktivovaného katalyzátoru SCR, (2) ultrazvukové čištění katalyzátoru a následovné oplachování zbývajících prachových částic deionizovanou vodou a impregnace regenerační tekutinou, (3) sušení katalyzátoru SCR při teplotě 100 až 150 °C a kalcinace při teplotě 350 až 450 °C. V následujících fázích je katalyzátor rozmělněn, proséván, proplachován a zpracováván. Pasta katalyzátoru se získá drcením za mokra a mletím. V poslední fázi se takto připravená pasta katalyzátoru promíchává s tekutinou obsahující: kyselinu metatitanovou, vodu a trivalentní titanový reduktor, který se přidává s cílem provedení bělení po filtraci, následně se přidává parawolframan amonný a bílé saze. Po provedení následujících procesů míchání, filtrace, odvodnění, kalcinace a rozemletí se vytváří prášek ve složení WO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>. Způsob regenerace aktivity a optimalizace efektivity provozu katalyzátoru má takové výhody, že aktivita katalyzátoru je zvýšená a všechny vlastnosti katalyzátoru, jako objem pórů, rychlost vytlačené formace a rychlost krakování v sušárně jsou účinně zlepšeny. Stupeň redukce oxidů dusíku na regenerovaném katalyzátoru SCR je v rozmezí 53 až 88 % [H. Xiaoyu, L. Hongbing, S. Yucai a kol.; CN 106607106 (A)].

Rovněž byla přihlášena metoda způsobu čištění a opětovného použití již použitého katalyzátoru SCR na bázi použití alkalického roztoku v přítomnosti oxidačního plynu. V důsledku toho se získá pevná látka v alkalickém roztoku ve formě odpadu, který také obsahuje velké množství titanu, který se následně promyje vodou. Metoda funguje na principu vrácení materiálu obsahujícího velké množství titanu společně s mycím roztokem do reakce, když koncentrace Na<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> a Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> nebo

Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> v kontaminované kapalině jsou menší než odpovídající předem stanovené prahové hodnoty. Následně je kontaminovaná kapalina přivracena do procesu reakce až do momentu získání koncentráту louhu s vysokým obsahem Na<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> nebo Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>. Nasycený alkalický roztok se podrobí krystalizaci a přivrací se do následujícího reakčního cyklu. Metoda provádí současnou extrakci vanadu a wolframu (nebo molybdenu) v použitém katalyzátoru, se  
5 stupněm extrakce větším nebo rovným 90 %, rovněž účinně šetří spotřebu alkálií, energie a vody, zlepšuje rychlost získávání kovů, snižuje výrobní náklady a chrání životní prostředí [C. Donghui, C. Qizahao, CN 107185554 (A)].

V patentové literatuře byl také popsán postup čištění katalyzátoru SCR používaného v elektrárnách. Tato metoda zahrnuje následující fáze: (1) provedení fyzické a chemické analýzy na deaktivovaných katalyzátorech s cílem hodnocení, zda je katalyzátor vhodný pro regeneraci; (2) mechanické odstraňování popelu a prachových částic z katalyzátoru, který může být regenerován; (3) vstupní očištění katalyzátoru v čisté vodě (20 až 60 minut) s cílem odstranění prachových částic,  
15 které se stále nacházejí v pórech katalyzátoru; (4) čištění katalyzátoru (2 až 3 hod.) v ultrazvukové nádrži (30 až 50 kHz) s kyselou kapalinou (0,1 až 1 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) s cílem celkového odstranění zásaditých látek v kanálech pórů katalyzátoru; (5) doplnění účinných látek na povrch očištěného katalyzátoru s cílem regenerace aktivity modulu katalyzátoru přidáním účinných doplňujících látek s cílem splnění podmínek systému DeNO<sub>x</sub>; (6) sušení a kalcinace regenerovaného katalyzátoru (2 až 4 hod., 50 až 120 °C), aby se zvýšila jeho mechanická pevnost; (7) a provádění činností a  
20 testování mechanických vlastností na regenerovaném katalyzátoru [H. Li, J. Xueqin, CN 107297226 (A)].

Je také opsán způsob regenerace katalyzátoru SCR s použitím dvou čistících kapalin A a B. V první fázi (1) použitý katalyzátor je mechanicky fyzicky očištěn deionizovanou vodou s teplotou 50 až 80 °C po dobu 30 minut, aby se odstranili nečistoty v mikropórech katalyzátoru SCR; (2) v další fázi se katalyzátor čistí v čistícím roztoku A obsahujícím EDTA, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, deionizovanou vodu a kompozici detergentů při teplotě 50 až 80 °C po dobu 20 až 40 minut; (3) katalyzátor zpracovaný ve fázi 2 se ponoří do čistícího prostředku B obsahujícího ve složení kyselinu adipovou, penetranty (dodecylbenzensulfonan sodný, dodecylsulfát sodný, PEG, polyethylenglykol -300 nebo -200) a demineralizovanou vodu při teplotě 50 až 80 °C, po dobu 40 minut; (4) katalyzátor po zpracování ve fázi 3 je ponořen do deionizované vody po dobu 20 až 40 minut s cílem odstranění zbytků čistícího roztoku B; (5) po očištění se katalyzátor impregnuje kapalinou s aktivními kovy, která obsahuje 0,5 až 5 % hmotn. metavanadičnanu amonného, 3 až 5 % hmotn. parawolframanu amonného nebo 0 až 4 % hmotn. paramolybdenanu amonného a 3 až 7 % hmotn. kyseliny šťavelové a nutného množství deionizované vody po dobu 10 až 50 minut. V důsledku aktivita očištěného SCR katalyzátoru činí 5 až 98 %.  
35

V patentové literatuře je popsána také metoda čištění povrchu katalyzátoru SCR pocházejícího z uhelných elektráren. Způsob regenerace fosforem kontaminovaného katalyzátoru SCR zahrnuje zpracování katalyzátoru SCR s hydroxidy alkalických kovů s pH vyšším než 8,5 s přidavkem povrchově aktivní látky. Kromě toho je čištění katalyzátoru po ponoření v čistící tekutině podporováno ultrazvukem při teplotě 16 až 60 °C [H. U. Hartenstein, T. Hoffmann; US 7741239 B2].  
45

Shrneme-li přehled dosavadního stavu techniky, nevýhodou většiny navrhovaných řešení bylo použití koncentrovaných silných kyselin, jež způsobují korozi konstrukčních součástí, jež jsou stavebními prvky katalyzátoru (mřížka z nerezové oceli). Kromě toho musí být katalyzátory SCR před provedením procesů regenerace povrchů podrobena mechanickému zpracování a/nebo propláchnutí destilovanou vodou pod tlakem a/nebo také pomocí ultrazvuku, což způsobí značné oslabení struktury deaktivovaného katalyzátoru. V důsledku toho tato úprava vede k odstraňování také velkého množství aktivního materiálu katalyzátoru, tj. TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub> a/nebo MoO<sub>3</sub>, což s sebou nese nutnost částečné nebo úplné rekonstrukce jeho aktivního povrchu. Další nevýhodou navrhovaných řešení založených výhradně na koncentrovaných anorganických kyselých nebo alkalických kapalinách je také eluce drahých a toxických prvků aktivních kovů z povrchu  
55

katalyzátoru, což způsobuje nutnost získat tyto sloučeniny z části povýrobního odpadu. Řešení založené na použití povrchově aktivních látek, komplexotvorných sloučenin a emulgátorů z pohledu procesu regenerace katalyzátoru SCR jsou účinné pouze v počáteční fázi, jelikož nezpůsobují významnou eluci prvků aktivních kovů z povrchu očišťovaných materiálů. V případě dalšího tepelného zpracování katalyzátorů (sušení, kalcinace) mohou špatně nebo slabě vymyté sloučeniny polymerizovat, což může způsobovat usazování uhlí, což brání přístupu k aktivním centrům katalyzátoru a zároveň může způsobovat jeho rychlejší opotřebení. Kromě výše uvedených faktorů, použití technologie založené na povrchově aktivních látkách, komplexních sloučeninách a emulgátorech kromě vstupních operací vyžaduje také celkové rozmělnění struktury katalyzátoru, vypláchnutí v promývacích roztocích a obnovení jeho struktury na mřížkách, což je z ekonomického hlediska neopodstatněné. Dodatečně v mnoha z popsaných řešení je používána fáze obsahující impregnační lázně očištěných desek katalyzátorů ve směsi ze solí aktivních kovů, především V, W a/nebo Mo a pozdější vysokoteplotní kalcinaci při teplotě 350 až 450 °C. Toto řešení však využívá drahé suroviny a vyžaduje vybavení ve vysoké kvalitě pro přesnou kontrolu podmínek procesu. Nevýhodou většiny řešení jsou také škodlivé působení mycích kapalin na zaměstnance pracující u čištění katalyzátorů SCR a neexistující možnost omezení negativního vlivu vzniklých odpadů na životní prostředí.

Cílem tvůrců tohoto vynálezu bylo poskytnout účinné, bezpečné ekologické metody čištění katalyzátorů DeNO<sub>x</sub>, jež jsou v provozu především v elektrárnách spalujících černé a/nebo hnědé uhlí založené na použití čisticích kapalin, jednotlivě nebo v určeném pořadí a neutralizace vzniklých odpadů.

#### 25 Podstata vynálezu

Způsob regenerace plně nebo částečně deaktivovaného katalyzátoru SCR, zejména ve formě mřížkové desky z nerezové oceli nebo voštiny, obsahujícího ve složení anatasovou formu oxidu titaničitého (TiO<sub>2</sub>), s příměsí oxidů aktivních kovů: oxidem vanadičným V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, oxidem wolframovým WO<sub>3</sub> nebo oxidem molybdenovým MoO<sub>3</sub> a kalcinovaného, který se vyznačuje tím, že regenerovaný katalyzátor SCR je zcela ponořen, s výhodou úplně, do jednoho nebo zvláště a v libovolném pořadí do dvou nebo tří nebo čtyř vícesložkových purifikačních roztoků s následujícími složením:

- 35 – roztok I obsahující: 0,1 až 99,7 % hmotn. CH<sub>3</sub>COOH a/nebo 0,1 až 99,7 % hmotn. glycerínu a/nebo 0,1 až 99,7 % acetonu a/nebo 0,1 až 99,7 % hmotn. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,
- roztok II obsahující: 0,1 až 99,7 % hmotn. CH<sub>3</sub>COOH a/nebo 0,1 až 99,7 % hmotn. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a/nebo 0,1 až 99,7 % hmotn. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a/nebo 0,1 až 99,7 % hmotn. (COOH)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O,
- 40 – roztok III obsahující: 0,1 až 99 % hmotn. NaOH a 1 až 99,9 % hmotn. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,
- roztok IV obsahující: 0,1 až 99,9 % hmotn. CH<sub>3</sub>COOH a 0,1 až 99,9 % hmotn. H<sub>2</sub>O,

45 přičemž doba ponoření činí nejméně 30 minut pro každý z roztoků I až IV, po každé fázi ponoření v daném roztoku následuje ponoření katalyzátoru do vody, s výhodou destilované, na dobu nejméně 5 minut, a po ukončení poslední fáze ponoření katalyzátoru do vody následuje sušení při teplotě od 0 do 600 °C po dobu nejméně 5 minut, a čisticí roztoky použité během regenerace jsou přednostně recyklovány.

50 Výhodně roztok I obsahuje ve 110,15 ml jednotlivé komponenty ve množství: 100 ml 50% CH<sub>3</sub>COOH; 5 ml 85% glycerínu; 5 ml 99% acetonu; 0,15g Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

55 Výhodně roztok II obsahuje v 50,5 ml jednotlivé komponenty ve množství: 25 ml 50% CH<sub>3</sub>COOH; 16 ml 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 8 ml 10% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; 1,5 g (COOH)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O.

Výhodně roztok III obsahuje v 60 ml jednotlivé komponenty ve množství: 50 ml 15% NaOH; 10 ml 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

- 5 Výhodně roztok IV obsahuje 25% vodný roztok CH<sub>3</sub>COOH.

Výhodně se katalyzátor SCR ponořuje do čisticího roztoku I na dobu 24 hodin, poté se ponořuje do čerstvě destilované vody na dobu 2 hodin a poté se suší při teplotě 250 °C po dobu 1 hodiny.

- 10 Výhodně se katalyzátor SCR ponořuje do čisticího roztoku II nebo III na dobu 3 hodin, poté se ponořuje do čerstvě destilované vody na dobu 2 hodin a poté se suší při teplotě 160 °C po dobu 1 hodiny.

- 15 Výhodně se katalyzátor SCR ponořuje do čisticího roztoku IV na dobu 1 hodiny, poté se ponořuje do čerstvě destilované vody na 10 minut a poté se suší při teplotě 120 °C po dobu 2,5 hodin.

Výhodně jsou roztoky I a III připraveny 1 až 72 hodin, nejvýhodněji 2 hodiny, před použitím v procesu regenerace katalyzátoru SCR, vzhledem k omezené trvanlivosti Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> v roztoku I a omezené trvanlivosti H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> v roztoku III.

- 20 Výhodně se katalyzátor ponořuje pouze do jednoho roztoku, nejvýhodněji do roztoku I nebo II nebo III, nebo v pořadí následujícím odděleně od sebe, nejvýhodněji: I, II nebo II, III nebo II, III, IV nebo I, II, III, IV nebo IV, III, IV.

- 25 Výhodně použitý v průběhu regenerace katalyzátoru SCR roztok I je recyklován takovým způsobem, že je filtrován od pevných nečistot a poté je zbytek profiltrovaného organického roztoku spálen. Naproti tomu použitý při regeneraci katalyzátoru SCR roztok II nebo III nebo IV je recyklován takovým způsobem, že každý z nich samostatně nebo jejich směs je upravena na pH v rozmezí 7 až 14, nejvýhodněji na pH = 11,3 až 11,7, pro vysrážení sedimentů kovů, a následně se provádí filtrace přes lůžko aktivního uhlí, testuje se obsah iontů těžkých kovů a v případě jejich neexistence nejčastěji dochází k uvolňování do prostředí, (v případě, kdy v průběhu filtrace nebudou zachyceny všechny škodlivé ionty těžkých kovů, např. As, T apod., je nutné opakovat filtraci přes lůžko aktivního uhlí). Ze sedimentů zbývajících po filtraci z roztoku I nebo II nebo III nebo IV, z každého jednotlivě nebo z jejich směsi známými hydrometalurgickými metodami se získávají cenné stopové prvky.

- 40 Výhodami řešení dle vynálezu je použití několika jednoduchých směsí roztoků (kyselých a/nebo zásaditých a/nebo oxidujících) čisticích povrch katalyzátoru SCR z prvků stanovicích znečištění, jako jsou: S, Al, Si, K, Ca, P, Fe, Ni, Cu, Mn, Nb, Zr, Cr, As, Tl, jednotlivě nebo v pořadí, s obnovením jejich účinnosti na srovnatelné nebo lepší hodnoty než dosud popsané technologie v literatuře. Řešení umožňuje mnohonásobné použití těchto roztoků pro čištění dalších deaktivovaných šarží katalyzátorů. Významnou inovací je snížení koncentrace kyselinových komponentů roztoků, což omezuje na minimum riziko výskytu koroze ocelových součástí katalyzátoru. Kromě toho bylo vybráno složení čisticích roztoků obsahujících zásady, organické a neorganické kyseliny pro synergickou interakci a současné čištění povrchu katalyzátoru od síry a přípravu pro eluci jiných znečištění v následujících fázích čištění. V závislosti na stupni deaktivace a znečištění povrchu katalyzátoru existuje možnost provést čištění desek SCR pouze jednou s použitím jednoho z čisticích roztoků (pokud je znečištění malé a jedná se o deaktivaci) nebo vícekrát v několika roztocích (pokud je znečištění větší a jedná se o deaktivaci).

- 50 K ostatním výhodám vynálezu, které jej odlišují od jiných řešení, patří:

– snížení nákladů za čištění katalyzátorů SCR díky omezení nutnosti použití složitých zařízení, jež vyžadují cirkulaci čisticí kapaliny, pokaždé bez dodatečných předvstupních operací,

55

- optimalizace procesů čištění katalyzátoru SCR od toxických prvků těžkých kovů (As, Tl),
- omezení nutnosti používání solí aktivních kovů V a/nebo W a/nebo Mo pro impregnaci katalyzátoru SCR, což umožňuje několikanásobné čištění deaktivovaných katalyzátorů SCR bez nutnosti nanášení prekurzorů kovů,
- redukce eluce prvků aktivních kovů jako V, W, Mo, Ti do čisticích roztoků a vývoj metody neutralizace vznikajících odpadů,
- snížení negativního vlivu použitých čisticích roztoků na zaměstnance pracující u regenerace katalyzátorů SCR.

Uvedené výhody činí tento vynález řešením umožňujícím účinnou, levnou a ekologickou metodu regenerace katalyzátorů DeNO<sub>x</sub>. Je nutné však pamatovat, že složení znečištění pocházejícího ze spalovaného materiálu se může lišit v závislosti na zdroji suroviny [I. Bojakowska, D. Lech, *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego* 465 (2015) 37–44. DOI: 10.5604/08676143.1201725]. Rozdíly v aktivitě regenerovaných katalyzátorů čištěných způsobem podle vynálezu mohou vynikat z metodiky měření jejich aktivity. Prezentované analýzy uvedené v následujících příkladech se týkají katalyzátorů SCR pocházejících z elektráren provozovaných na základě systémů V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> nebo V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub>/TiO. Níže jsou uvedené příklady způsobů čištění a regenerace katalyzátorů DeNO<sub>x</sub>.

#### Objasnění výkresů

Obr. 1 ukazuje schéma průtokového reaktoru použitého pro průzkum katalyzátorů SCR ve formě prášků nebo desek, přičemž vztahovou značkou 1 je označena láhev se směsí plynů; vztahovou značkou 2 průtokoměr; vztahovou značkou 3 teplotní čidlo; vztahovou značkou 4 pec reaktoru; vztahovou značkou 5 lůžko katalyzátoru; vztahovou značkou 6 průtokový reaktor; a vztahovou značkou 7 plynový chromatograf SRI Instruments 310.

#### Příklady uskutečnění vynálezu

##### 35 Příklad 1

Způsob regenerace deskového nebo voštinového katalyzátoru obsahujícího oxidy aktivních kovů, především V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> s použitím roztoku I.

40 V pravoúhlé skleněné nádobě s objemem 250 ml bylo uloženo vedle sebe, v odstupech cca 1 cm, 10 deaktivovaných destiček katalyzátoru SCR s rozměry 2,5 x 2,5 cm. Destičky byly ponořeny na 24 hodin do 110,15 ml čerstvě připraveného čisticího roztoku I se složením: 100 ml 50%CH<sub>3</sub>COOH; 5 ml 85% glycerinu; 5 ml 99% acetonu; 0,15 g Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Po uplynutí doby určené pro působení rozpouštědel (24 hodin) byly všechny destičky ponořeny na 2 hodiny do 100 cm<sup>3</sup> destilované vody. Poté byly destičky vysušeny tak, že byly uloženy vedle sebe v odstupech 1 cm při teplotě 250 °C po dobu 1 hodiny. Obsah prvků na zvolené desce před a po očištění roztokem I je určen technikou EDXRF (tabulka 1 viz níže). Obsah prvků ve slepých vzorcích a použitým čisticím roztoku je určen technikou ICP-MS (tabulka 2 viz níže). Aktivita práškové destičky katalyzátoru po čištění v porovnání se slepým vzorkem (nově vyrobený katalyzátor) a znečištěným vzorkem (deaktivovaný katalyzátor) byla testována v průtokovém reaktoru v podmínkách používaných v průmyslovém závodě (tabulka 3, řádka 1 až 3, viz níže). Testy ukázali zlepšení stupně konverze oxidů dusíku katalyzátoru po regeneraci (89,3 %) vůči vzorku znečištěného katalyzátoru (17,1 %) a srovnatelnou konverzi oxidů dusíku pro nově vyrobený katalyzátor (89,9 %).

55

Regenerovaný katalyzátor (200 mg) ve formě prášku byl testován v křemenném průtokovém reaktoru při atmosférickém tlaku při teplotě 400 °C vůči směsi reaktivních plynů: 0,2% NO<sub>2</sub> + 5% O<sub>2</sub> + 94,8% He a 0,2% NH<sub>3</sub> + 5% O<sub>2</sub> + 94,8% He, s průtokovou rychlostí plynů 3 dm<sup>3</sup>/h. V důsledku touto metodou očištěný katalyzátor umožnil konverzi oxidů dusíku na úrovni 89,3 %.

5 Stupeň konverze byl určen metodou GC-FID (kapilární kolona 60 m x 0,25 mm DB-Wax, objem vzorků plynů 1,0 ml, nosný plyn He, průtok plynu 10 dm<sup>3</sup>h<sup>-1</sup>, teplota kolony 80 °C, teplota detektoru 275 °C). Schéma průtokového reaktoru, ve kterém byly prováděny testy katalyzátorů SCR, je uvedeno na obr. 1.

#### 10 Příklad 2

Způsob regenerace destičkového nebo voštinového katalyzátoru obsahujícího oxidy aktivních kovů, především V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> s vícenásobnou možností použití roztoku II.

15 V pravoúhlé skleněné nádobě s objemem 250 ml bylo uloženo vedle sebe, v odstupech každý 1 cm, 5 deaktivovaných destiček katalyzátoru SCR s rozměry 2,5 x 2,5 cm. Destičky byly ponořeny na 24 hodin do 50,5 ml čistícího roztoku II se složením: 25 ml 50% CH<sub>3</sub>COOH; 16 ml 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 8 ml 10% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; 1,5 g (COOH)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. Po uplynutí doby určené pro působení rozpouštědel (24 hodin) byly všechny destičky ponořeny na 2 hodiny do 50 cm<sup>3</sup> destilované vody. Poté byly destičky

20 vysušeny při teplotě 160 °C po dobu 1 hodiny tak, že byly uloženy vedle sebe v odstupech co 1 cm. Tato činnost byla opakována pětkrát pro následující 4 série s 5 destičkami s rozměry 2,5 x 2,5 cm, čímž bylo dosaženo v posledním kole nejvyšší možné koncentrace znečištění v roztoku. Obsah prvků na zvolené desce před a po očištění roztokem II byl stanoven technikou EDXRF (tabulka 1 viz níže). Obsah prvků ve slepých vzorcích a použitím čistícím roztoku je určen technikou ICP-MS (tabulka 2 viz níže). Aktivita následných práškových destiček katalyzátoru po očištění v

25 porovnání se slepým vzorkem (nově vyrobený katalyzátor) a znečištěným vzorkem (deaktivovaný katalyzátor) byla testována v průtokovém reaktoru v podmínkách používaných v průmyslovém závodě (tabulka 3, řádka 1 a 2 vs 6 až 10, viz níže). Provedený test prokázal znatelné zlepšení stupně konverze oxidů dusíku katalyzátoru po regeneraci (93,0 až 97,9 %) vůči vzorku znečištěného katalyzátoru (17,1 %) a pro nově vyrobený katalyzátor (89,9 %).

30

Regenerovaný katalyzátor (200 mg) ve formě prášku byl testován v křemenném průtokovém reaktoru při atmosférickém tlaku při teplotě 400 °C vůči směsi reaktivních plynů: 0,2% NO<sub>2</sub> + 5% O<sub>2</sub> + 94,8% He a 0,2% NH<sub>3</sub> + 5% O<sub>2</sub> + 94,8% He, s průtokovou rychlostí plynů 3 dm<sup>3</sup>/h. Výsledkem

35 bylo, že touto metodou čištěný katalyzátor umožnil konverzi oxidů dusíku na úrovni 93,0 až 97,9 %. Stupeň konverze byl stanoven metodou GC-FID (kapilární kolona 60 m x 0,25 mm DB-Wax, objem vzorku plynu 1,0 ml, nosný plyn He, průtok plynu 10 dm<sup>3</sup>h<sup>-1</sup>, teplota kolony 80 °C, teplota detektoru 275 °C). Schéma průtokového reaktoru, ve kterém byly prováděny testy katalyzátorů SCR, je znázorněna na obr. 1.

40

#### 40 Příklad 3

Způsob regenerace destičkového nebo voštinového katalyzátoru obsahujícího oxidy aktivních kovů, především V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> s možností použití roztoku II se změněným množstevním poměrem jednotlivých komponentů a roztoku III, spolu se způsobem vzájemné recyklace vznikajících odpadních roztoků.

45

V pravoúhlé skleněné nádobě s objemem 250 ml bylo uloženo vedle sebe, v odstupech každý 1 cm, 5 deaktivovaných destiček katalyzátoru SCR s rozměry 2,5 x 2,5 cm. Destičky byly ponořeny na

50 dobu 24 hodin do 49,5 ml čistícího roztoku II s modifikovaným kvantitativním složením jednotlivých komponentů: 25 ml 50% CH<sub>3</sub>COOH; 15 ml 30% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 8 ml 10% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; 1,5 g (COOH)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. Modifikovaný roztok byl následně popsán jako II\*. Po uplynutí doby určené pro působení rozpouštědel (24 hodin) byly všechny destičky ponořeny na 2 hodiny do 50 cm<sup>3</sup> destilované vody. Destičky byly ponořeny do 60 ml čistícího roztoku III se složením: 50 ml 15% NaOH; 10 ml 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> po dobu 3 hodin, a následně do čerstvě destilované vody po dobu 2 hodin,

55

na konci cyklu byly destičky sušeny při teplotě 160 °C po dobu 1 hodiny. Použité roztoky II a III, což jsou odpady obsahující škodlivé kovy, byly smíchány a za stálého míchání byl přidán NaOH v pevné formě za přítomnosti pH-metru pro stanovení hodnoty pH  $5 \pm 0,2$ . Usazenina se oddělila a světlehnědá tekutina nad usazeninou byla přefiltrována přes vrstvu aktivního uhlí. Následně byla usazenina společně s aktivním uhlím sloučená a zabezpečená v nepropustném kontejneru. Touto metodou zkoncentrovaná velká množství usazenin umožňují z nich v budoucnu získávat stopová množství prvků (V, W, Mo, Ti) hydrometalurgickými metodami, včetně metod elektrorefinace. Obsah prvků ve slepém vzorku roztoku II\* a použitým čisticím roztoku získaným po sloučení roztoků II\* a III byl stanoven technikou ICP-MS (tabulka 2 viz níže). Aktivita následných práškových desek katalyzátoru po očištění v porovnání se slepým vzorkem (nově vyrobený katalyzátor) a znečištěným vzorkem (deaktivovaný katalyzátor) byla testována v průtokovém reaktoru v podmínkách používaných v průmyslovém závodě (tabulka 3, řádka 1 a 2 vs 4, viz níže). Technikou EDXRF bylo určeno komplexní složení obsahu prvků v usazenině a aktivním uhlí po provedených operacích neutralizace čisticích kapalin II\* a III (tabulka 4 viz níže). Provedený test prokázal značné zlepšení stupně konverze oxidů dusíku katalyzátoru po regeneraci (84,1 %) vůči vzorku znečištěného katalyzátoru (17,1 %) a srovnatelnou konverzi oxidů dusíku pro nově vyrobený katalyzátor (89,9 %).

Regenerovaný katalyzátor (200 mg) ve formě prášku byl testován v křemenném průtokovém reaktoru při atmosférickém tlaku při teplotě 400 °C vůči směsi reaktivních plynů: 0,2 % NO<sub>2</sub> + 5 % O<sub>2</sub> + 94,8 % He a 0,2 % NH<sub>3</sub> + 5 % O<sub>2</sub> + 94,8 % He, s průtokovou rychlostí plynů 3 dm<sup>3</sup>/h. Výsledkem bylo, že katalyzátor očištěný touto metodou umožnil konverzi oxidů dusíku na úrovni 89,3 %. Stupeň konverze byl určen metodou GC-FID (kapilární kolona 60 m x 0,25 mm DB-Wax, objem vzorku plynu 1,0 ml, nosný plyn He, průtok plynu 10 dm<sup>3</sup>h<sup>-1</sup>, teplota kolony 80 °C, teplota detektoru 275 °C). Schéma průtokového reaktoru, ve kterém byly prováděny testy katalyzátorů SCR, je uvedeno na obr. 1.

#### Příklad 4

Způsob regenerace deskového nebo voštinového katalyzátoru obsahujícího oxidy aktivních kovů, především V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> s možností použití roztoků II-IV, zkrácením doby čištění a jinou metodou hodnocení účinků čištění katalyzátoru.

V pravoúhlé skleněné nádobě s objemem 250 ml bylo uloženo vedle sebe, v odstupech každý 1 cm, 5 deaktivovaných desek katalyzátoru SCR s rozměry 3 x 12 cm. Destičky byly ponořeny na 3 hodiny do 600 ml čisticího roztoku II se složením: 297 ml 50% CH<sub>3</sub>COOH; 190 ml 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 95 ml 10% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; 18 g (COOH)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. Po uplynutí doby určené pro působení rozpouštědel (3 hodiny) byly všechny destičky ponořeny na 2 hodiny do 500 cm<sup>3</sup> destilované vody. Následně byly destičky ponořeny do 600 ml čisticího roztoku III se složením: 500 ml 15% NaOH; 100 ml 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> po dobu 30 minut, a následně do 500 ml čerstvě destilované vody po dobu 2 hodin, po ukončení cyklu byly destičky vysušeny při teplotě 160 °C po dobu 1 hodiny. V poslední fázi po vysušení byly destičky ponořeny na 1 hodinu do 600 ml roztoku IV obsahujícího 25% roztok CH<sub>3</sub>COOH a následně byly promyty v 600 ml destilované vody a sušeny po dobu 2,5 hodiny při teplotě 120 °C. V důsledku posledního procesu následuje vymytí zbytků zásaditého NaOH z povrchu katalyzátoru SCR a regenerace kyselých aktivních center katalyzátoru. Stupeň konverze oxidů dusíku po očištění katalyzátoru byl porovnán se slepým vzorkem (nově vyrobený katalyzátor – FN) a znečištěným vzorkem (deaktivovaný katalyzátor – Z).

Aktivita regenerovaného katalyzátoru (5 destiček o velikosti 3 x 12 cm) byla testována v průtokovém reaktoru v podmínkách 400 °C s průtokovou rychlostí 2 dm<sup>3</sup>/h (tabulka 3, řádka 11 až 13; viz níže). Provedené testy prokázali znatelné zlepšení stupně konverze oxidů dusíku katalyzátoru po regeneraci roztoky II až IV (67,7 %) vůči vzorku znečištěného katalyzátoru (12,3 %) a pro nově vyrobený katalyzátor (59,1 %). Stupeň konverze byl určen metodou GC-FID (kapilární kolona 60 m x 0,25 mm DB-Wax, objem vzorku plynu 1,0 ml, nosný plyn He, průtok

plynu 10 dm<sup>3</sup>h<sup>-1</sup>, teplota kolony 80 °C, teplota detektoru 275 °C). Schéma průtokového reaktoru, ve kterém byly prováděny testy destiček katalyzátorů SCR, je znázorněna na obr. 1.

Výsledky provedených testů (tabulky 1 až 4, viz níže) potvrzují vysokou užitečnost doporučených čisticích roztoků – jednotlivě nebo v kombinaci – při čištění katalyzátorů SCR s talířovou nebo voštinovou strukturou na bázi systémů oxidů V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> nebo V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>. Například byly použity dvě metody pro hodnocení aktivity katalyzátorů SCR před a po čištění kapalinami II až IV a získané výsledky byly porovnány se znečištěnými a nově vyrobenými katalyzátory, přičemž v každém případě byly získány pozitivní výsledky v aktivitě katalyzátorů (tabulka 3, řádka 5 vs 13, viz níže). Katalyzátory po očištění a instalaci v elektrárně mohou opětovně splňovat normu o životním prostředí 2010/75/EU ze dne 1.1.2016 v rozsahu redukce oxidů dusíku. Výhodou řešení dle vynálezu je nízkoeenergetický způsob čištění katalyzátorů SCR bez nutnosti cirkulace čisticích kapalin, recyklace vzniklých povýrobních odpadů a snížení nákladů regenerace katalyzátorů s důrazem na omezení škodlivosti použitých roztoků na zdraví zaměstnanců pracujících u čištění katalyzátorů. Významnou inovací je také použití jednotlivě nebo v kombinaci několika čisticích kapalin, které obsahují v svém složení synergicky působící složky, které tvoří komplexotvorné, oxidující, organické a neorganické kyseliny a zásady. Kromě toho čisticí kompozice zabraňují vyluhování do roztoků prvků aktivních kovů, čímž je umožněno vypuštění fáze nanesení nákladné, dodatečné vrstvy aktivních kovů po očištění povrchu katalyzátoru.

#### Tabulky

V tabulce 1 jsou uvedeny výsledky analýzy EDXRF desek s rozměry 2,5 x 2,5 cm před a po regeneraci katalyzátoru SCR v roztocích č. I a II.

Tabulka 1

Stanovení obsahu prvku	Jednotka	Č. čisticího roztoku			
		I		II	
		Před regenerací	Po regeneraci	Před regenerací	Po regeneraci
<b>Al</b>	%	0,984	0,919	0,772	0,877
<b>Si</b>	%	3,184	3,874	2,556	3,655
<b>P</b>	ppm	408,3	492,6	422,6	0,717*
<b>S</b>	%	2,304	0,228	2,212	0,501
<b>K</b>	%	0,668	262,7**	0,626	299,6**
<b>Ca</b>	%	0,685	0,68	0,675	0,71
<b>Ti</b>	%	19,433	24,148	19,181	25,61
<b>V</b>	%	0,139	0,122	0,129	0,126
<b>Cr</b>	ppm	299,8	867,9	214,3	246,9
<b>Mn</b>	ppm	34,8	19,7	30,6	17,5
<b>Fe</b>	%	1,816	0,304	1,487	0,231
<b>Ni</b>	ppm	3	14,2	11,5	1,4

Stanovení obsahu prvku	Jednotka	Č. čisticího roztoku			
		I		II	
		Před regenerací	Po regeneraci	Před regenerací	Po regeneraci
<b>Cu</b>	ppm	63,9	54,1	52,8	22,8
<b>As</b>	%	421,7**	433,2**	352	297,3
<b>Sr</b>	ppm	34,5	39,1	34,9	40,9
<b>Zr</b>	ppm	86,7	95,6	84	88,1
<b>Nb</b>	ppm	303,1	346,5	301,4	378,1
<b>Mo</b>	ppm	98,4	110,2	83,1	91,9
<b>Ag</b>	%	0,2	0,254	0,188	0,244
<b>W</b>	%	1,231	1,436	1,199	1,539
<b>Tl</b>	ppm	111,4	89,9	98,5	58,2
<b>O</b>	%	69,169	67,752	70,807	65,636
<b>Barva destičky po vyčištění</b>		Bílá		Bílá	

\* – hodnota v % hmotn; \*\* – hodnota v ppm

V tabulce 2 jsou uvedeny výsledky analýzy ICP-MS/ICP-OES použitých čisticích roztoků č. I, II a III. II\* – roztok se změněným kvantitativním obsahem jednotlivých komponentů vůči roztoku č. II.

Tabulka 2

Stanovovaný prvek	Složení	Č. roztoku / slepý pokus					
		I	Slepý I	II	Slepý II	II* + III	Slepý II*
Cr	ppm	53,0	< 0,5	2,0	< 0,5	59,3	< 0,5
Si	ppm	6,9	2,8	11,6	10,2	< 0,5	2,5
K	ppm	8,4	< 0,5	20,0	< 0,5	38,7	1,4
S	%	0,030	0,014	1,07	1,08	0,099	5,58
Ti	ppm	< 0,5	< 0,5	21,9	< 0,5	0,11	1,20
Ca	ppm	2,7	0,9	8,3	2,9	1,71	< 0,5
Al	ppm	7,8	< 0,5	21,2	< 0,5	50,4	< 0,5
Fe	ppm	411	0,7	125	< 0,5	< 0,5	< 0,5
As	ppm	0,15	< 0,1	4,6	< 0,1	134	< 0,1
Zr	ppm	< 0,1	< 0,1	0,4	< 0,1	0,5	< 0,5
P	ppm	< 5	< 5	6930	4980	0,036	0,52
Mn	ppm	1,6	< 0,1	0,5	< 0,1	< 0,1	0,1
Cu	ppm	0,6	< 0,5	1,0	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Mo	ppm	< 0,1	< 0,1	0,5	< 0,1	62,5	< 0,1
Ni	ppm	1,0	< 0,5	0,7	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Nb	ppm	< 0,2	< 0,2	0,2	< 0,2	0,8	< 0,2
Ag	ppm	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1

Stanovovaný prvek	Složení	Č. roztoku / slepý pokus					
		I	Slepý I	II	Slepý II	II* + III	Slepý II*
Sr	ppm	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Tl	ppm	0,5	<0,1	2,0	<0,1	<0,1	<0,1
V	ppm	1,6	<0,1	4,7	<0,1	27,9	<0,1
W	ppm	0,2	<0,1	6,7	<0,1	<0,1	0,10
<b>Barva roztoku</b>		<b>fialová</b>	<b>bez barvy</b>	<b>světle žlutozelená</b>	<b>bez barvy</b>	<b>světle hnědá</b>	<b>bez barvy</b>

V tabulce 3 jsou uvedeny výsledky testu aktivity katalyzátorů SCR před a po regeneraci roztoky č. I až IV.

Z – referenční vzorek deaktivovaného katalyzátoru.

5 FN – vzorek zcela nového katalyzátoru.

II (1\* až 5\*) – vzorky po dalších sériích čištění ve stejném objemu roztoku č. II.

II\* – roztok se změněným kvantitativním obsahem jednotlivých komponentů vůči roztoku č. II;

Tabulka 3

10

P. č.	Kontrolní vzorek / čistící roztok	Teplota, [°C]	Rychlost průtoku plynu, [dm <sup>3</sup> /h]	Forma katalyzátoru	Míra konverze, [%]
1	Z	400	3	prášek	17,1
2	FN	400	3	prášek	89,9
3	I	400	3	prášek	89,3
4	II* a III	400	3	prášek	84,1
5	II-IV	400	3	prášek	91,8
6	II (1*)	400	3	prášek	94,8
7	II (2*)	400	3	prášek	97,9
8	II (3*)	400	3	prášek	94,1
9	II (4*)	400	3	prášek	93,0
10	II (5*)	400	3	prášek	95,6
11	Z	400	2	deska	12,3
12	FN	400	2	deska	59,1
13	II-IV	400	2	deska	67,7

V tabulce 4 jsou uvedeny výsledky analýzy EDXRF aktivního uhlí a sedimentu vzniklého po neutralizaci vzorku č. II\* a III obsahujícího čisticí roztok č. II\* se změněným kvantitativním obsahem jednotlivých komponentů vůči roztoku č. II.

5 Tabulka 4

Stavovací obsah u prvku	Jednotka	Sediment po srážení z II* a III	Aktivní uhlí před	Aktivní uhlí po II* a III	Stavovací obsah u prvku	Jednotka	Sediment po srážení z II* a III	Aktivní uhlí před	Aktivní uhlí po II* a III
Na	%	10,11*	-	2,364	Cu	ppm	247,6	-	2,8
Al	ppm	924,8	-	0,112**	Zn	ppm	34,9	-	-
Si	%	1,213	0,435	0,429	As	ppm	269	-	20,9
P	%	0,492	345,9**	912,3**	Zr	ppm	140,5	3,3	3,5
S	%	2,93	0,127	0,577	Nb	ppm	24,7	-	-
K	ppm	71,7	139,3	131	Mo	ppm	35,9	-	2,9
Ca	ppm	689,5	672,4	649,2	W	ppm	616,1	-	60,1
Ti	%	2,685	160,5**	466,2**	Tl	ppm	367	-	-
Cr	%	0,121	18,6**	27,8	Pb	ppm	31,9	-	-
V	ppm	-	-	16,1	Mg	ppm	-	211,6	295,3
Mn	ppm	32,9	15,9	14,9	Cl	ppm	-	906,6	235,1
Fe	%	3,674	333,2**	354,8**	Br	ppm	-	0,5	-
Ni	ppm	137,7	2	-	Sr	ppm	-	3,1	3,3

10 \* – hodnota v % hmotn; \*\* – hodnota v ppm

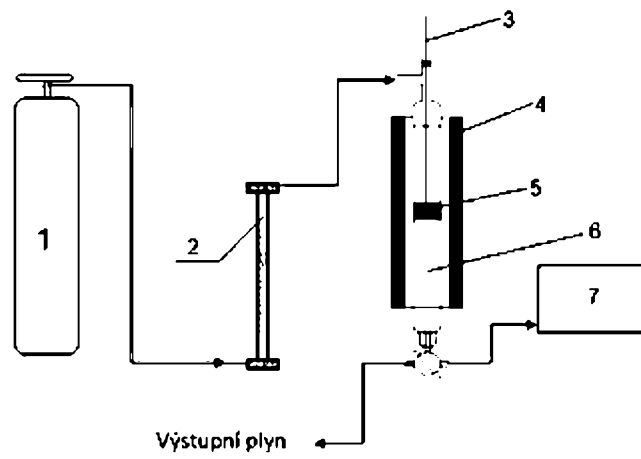
## PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob regenerace zcela nebo částečně deaktivovaného katalyzátoru SCR, zejména ve formě mřížkové desky z nerezové oceli nebo voštiny, obsahujícího ve složení anatasovou formu oxidu titaničitého ( $\text{TiO}_2$ ), s příměsí oxidů aktivních kovů: oxidem vanadičným  $\text{V}_2\text{O}_5$ , oxidem wolframovým  $\text{WO}_3$  nebo oxidem molybdenovým  $\text{MoO}_3$  a kalcinovaného, **vyznačující se tím**, že regenerovaný katalyzátor SCR je ponořen, s výhodou úplně, do jednoho nebo zvláště a v jakémkoliv pořadí do dvou nebo tří nebo čtyř vícesložkových čisticích roztoků s následujícím složením:
- roztok I obsahující: 0,1 až 99,7 % hmotn.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  a/nebo 0,1 až 99,7 % hmotn. glycerínu a/nebo 0,1 až 99,7 % acetonu a/nebo 0,1 až 99,7 % hmotn.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,
  - roztok II obsahující: 0,1 až 99,7 % hmotn.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  a/nebo 0,1 až 99,7 % hmotn.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a/nebo 0,1 až 99,7 % hmotn.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  a/nebo 0,1 až 99,7 % hmotn.  $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,
  - roztok III obsahující: 0,1 až 99 % hmotn.  $\text{NaOH}$  a 1 až 99,9 % hmotn.  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,
  - roztok IV obsahující: 0,1 až 99,9 % hmotn.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  a 0,1 až 99,9 % hmotn.  $\text{H}_2\text{O}$ ,
- přičemž doba ponoření činí nejméně 30 minut pro každý z roztoků I až IV, po každé fázi ponoření v daném roztoku následuje ponoření katalyzátoru do vody, s výhodou destilované, na dobu nejméně 5 minut, a po ukončení poslední fáze ponoření katalyzátoru ve vodě následuje sušení při teplotě od 0 do 600 °C po dobu nejméně 5 minut, a čisticí roztoky použité během regenerace jsou přednostně recyklovány.
2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že roztok I obsahuje v 110,15 ml jednotlivé komponenty ve množstvích: 100 ml 50%  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; 5 ml 85% glycerínu; 5 ml 99% acetonu; 0,15 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .
3. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že roztok II obsahuje v 50,5 ml jednotlivé komponenty v množstvích: 25 ml 50%  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; 16 ml 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 8 ml 10%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; 1,5 g  $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,
4. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že roztok III obsahuje v 60 ml jednotlivé komponenty v množstvích: 50 ml 15%  $\text{NaOH}$ ; 10 ml 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ .
5. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že roztok IV činí 25% vodní roztok  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .
6. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že katalyzátor SCR se ponořuje do čisticího roztoku I na dobu 24 hodin, poté se ponořuje do čerstvě destilované vody na 2 hodiny a poté se suší při teplotě 250 °C po dobu 1 hodiny.
7. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že katalyzátor SCR se ponořuje do čisticího roztoku II nebo III na dobu 3 hodin, poté se ponořuje do čerstvě destilované vody na 2 hodiny a poté se suší při teplotě 160 °C po dobu 1 hodiny.
8. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že katalyzátor SCR se ponořuje do čisticího roztoku IV na dobu 1 hodiny, poté se ponořuje do čerstvě destilované vody na 10 minut a poté se suší při teplotě 120 °C po dobu 2,5 hodin.
9. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že roztok I a III se připravuje 1 až 72 hodin, nejvýhodněji 2 hodiny před použitím v procesu regenerace katalyzátoru SCR.

10. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že se katalyzátor ponořuje pouze do jednoho roztoku, nejvýhodněji do roztoku I nebo II nebo III, nebo v pořadí následujícím odděleně od sebe, nejvýhodněji: I, II nebo II, III nebo II, III, IV nebo I, II, III, IV nebo IV, III, IV.
- 5 11. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že se roztok I použitý v průběhu regenerace katalyzátoru SCR recykluje odfiltrováním od pevných nečistot, poté jsou pozůstatky profiltrovaného organického roztoku spalovány, zatímco roztok II nebo III nebo IV použité v průběhu regenerace katalyzátoru SCR se recyklují tak, že pH každého z nich samostatně nebo jejich směsi se upraví na rozmezí 7 až 14, s výhodou na pH = 11,3 až 11,7 pro vysrážení usazenin
- 10 kovů, a následně se provádí filtrace přes lůžko aktivního uhlí, testuje se obsah iontů těžkých kovů a v případě jejich nepřítomnosti nejčastěji dochází k uvolňování do prostředí, a z usazenin zbývajících po filtraci z roztoku I nebo II nebo III nebo IV, z každého zvlášť nebo z jejich směsi se známými hydrometalurgickými metodami získávají hodnotné stopové prvky.

15

I výkres



Obr. 1