

2840/92

KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY

1051

ELJÁRÁS NITROGÉN-OXIDOK KONCENTRÁCIÓJÁNAK CSÖKKENTÉSÉRE
FUEL TECH, Inc., Stamford, CT

62536

AMERIKAI EGYESÜLT ÁLLAMOK

A nemzetközi bejelentés napja: 1991. 03. 06.

Elsőbbsége: 1990. 03. 07. (489,919)

AMERIKAI EGYESÜLT ÁLLAMOK

A nemzetközi bejelentés száma: PCT/US91/01535

~~A nemzetközi közzététel száma: WO 91/13829~~

K I V O N A T

A találmány eljárást biztosít szénttartalmú tüzelőanyag elégetéséből származó égéstermékben nitrogén-oxid tartalmának csökkentésére, miközben csökkenti a dinitrogén-oxid képződését. Az eljárás során az égéstermékbe dinitrogén-oxid jelenlétét kizáró mennyiségben ammónium-karbamátot tartalmazó kezelőanyagot visznek be.

ky

1051

**KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY**

62536

1051

C 51 B 21/00

A
2840/92
Képviselő:

DANUBIA Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.

B u d a p e s t

ELJÁRÁS NITROGÉN-OXIDOK KONCENTRÁCIÓJÁNAK CSÖKKENTÉSÉRE

FUEL TECH, Inc., Stamford, CT

AMERIKAI EGYESÜLT ÁLLAMOK

Feltalálók:

HOFMANN John E., Naperville,

SPRAGUE Barry N., Bethlehem,

SUN William H., Aurora,

AMERIKAI EGYESÜLT ÁLLAMOK

A nemzetközi bejelentés napja: 1991. 03. 06.

Elsőbbsége: 1990. 03. 07. (489,919)

AMERIKAI EGYESÜLT ÁLLAMOK

A nemzetközi bejelentés száma: PCT/US91/01535

A nemzetközi közzététel száma: WO 91/13829

A találmány tárgya eljárás széntartalmú tüzelőanyag elégetéséből származó égéstermékben, különösen oxigénben dús égéstermékben lévő nitrogén-oxidok (NO_x , ahol x értéke egész szám) mennyiségének csökkentésére, dinitrogén-oxid (N_2O), valamint egyéb szennyezőanyagok, így ammónia (NH_3) és/vagy szén-monoxid (CO) keletkezésének minimális értéken tartása mellett.

Széntartalmú tüzelőanyagok tökéletesebben és szén-monoxid, valamint el nem égett szénhidrogén csökkentett kibocsátása mellett égethetők el, ha az alkalmazott oxigénkoncentrációk és levegő/tüzelőanyag arányok magas láng hőmérsékletet tesznek lehetővé. Ha fosszilis eredetű tüzelőanyagokat alkalmaznak szuszpenziótüzelésű kazánokban, így nagy melegvízszolgáltató kazánokban, $1090\text{ }^\circ\text{C}$ feletti, jellemzően $1200\text{ }^\circ\text{C}$ és $1650\text{ }^\circ\text{C}$ közötti hőmérsékletek lépnek fel. Ilyen magas hőmérsékletek kedvezőtlen módon hajlamosak termikus úton keletkező NO_x kiváltására, minthogy ezek a hőmérsékletek elegendően magasak ahhoz, hogy szabad oxigén- és nitrogéngyökök keletkezzenek, majd kémiaiilag nitrogén-oxidokká egyesüljenek. Nitrogén-oxidok akár jellemzően $700\text{ }^\circ\text{C}$ és $930\text{ }^\circ\text{C}$ között működő, keringetett vízkörű, örvényágyas kazánokban, valamint gázturbinákban és dízelmotorokban is keletkezhetnek.

A nitrogén-oxidok gondokat okozó szennyezőanyagok, amelyek megtalálhatók kazánok tüztéri gázáramában a fentiekben ismertetett tüzelés esetén, és ezek jelentik a szmogban lévő egyik fő izgatóanyagot. Úgy vélik továbbá, hogy a nitrogén-oxidok részt vehetnek egy fotokémiai szmogképző-

désként ismert folyamatban, amely reakciók sorozata útján játszódik le bizonyos szénhidrogének jelenlétében. Ezenkívül a nitrogén-oxidok lényegesen hozzájárulnak a savas esőhöz, és szerepük van az ózonréteg nemkívánatos vékonyodásában. A légkörnek az általában üvegház-hatásként említett felmelegedésében is szerepet játszhatnak.

Az utóbbi években számos eljárást dolgoztak ki égéstermékekben lévő NO_x csökkentésére. Ezek az eljárások általában két alapvető osztályba, a szelektív és nem szelektív eljárások osztályába sorolhatók. A műszaki gyakorlatban kívánatosabbnak tekintett szelektív eljárások között további osztályozást tehetünk a szelektív katalitikus redukciós (SCR) és a szelektív nem katalitikus redukciós (SNCR) eljárások között. Bár az SCR eljárásokat tartják alkalmasnak a nitrogén-oxidok nagyobb mértékű redukálására, gyakran az SNCR eljárásokat részesítik előnyben nagyobb gazdaságosságuk és rugalmasságuk következtében.

A hőmérsékletfüggő SNCR eljárások általában nitrogéntartalmú anyagot, így karbamidot vagy ammóniát, valamint nitrogént nem tartalmazó anyagokat alkalmaznak, és a gázfázisban mennek végbe szabad gyökök által közvetített kémiai reakciók bonyolult sorozata útján, amelyekben különböző nitrogén-, hidrogén-, oxigén- és széntartalmú képződmények és gyökök vesznek részt. Az utóbbi időben kedvezőtlen módon azt állapították meg, hogy számos nitrogéntartalmú anyag, ha égéstermékbe vezetik be, dinitrogén-oxid képződéséhez vezethet. Bár az ilyen dinitrogén-oxid képződésnek nem szenteltek nagy figyelmet, egyértelműen nemkívánatos kibo-

csátásnak tekintették a környezet szempontjából.

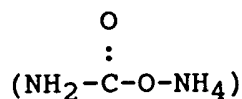
Az utóbbi években kiterjedten fejlesztették a széntartalmú tüzelőanyagok égéstermékében lévő nitrogén-oxidok redukálására szolgáló eljárásokat és kompozíciókat. A szmog és savas eső típusú anyagok által okozott környezeti károknak és az egészség veszélyeztetésének szentelt növekvő figyelem alapján várható, hogy az NO_x -redukálás kutatását tovább folytatják.

Az elmúlt években a nitrogén-oxidok szintjének csökkentésére szolgáló legtöbb eljárás a maximális NO_x -redukálás elérésére irányult anélkül, hogy egyéb szennyezők, így az ammónia és szén-monoxid előállítása miatt jelentkező nehézségeket kezelték volna. A legutóbbi időben a 4 777 024 számú USA-beli szabadalmi leírásban Epperly, Peter-Hoblyn, Shulof, jr. és Sullivan az NO_x -redukálás elveinek sajátos alkalmazásával olyan eljárást ismertetnek, amellyel a nitrogén-oxidok jelentős redukciója érhető el, míg egyéb szennyezőanyagok termelését többszakaszos injektálás segítségével minimalizálják. A 4 780 289 számú USA-beli szabadalmi leírásban ezenkívül Epperly, O'Leary és Sullivan kiegészítő eljárást írnak le jelentős mértékű, potenciálisan maximális mértékű NO_x -redukálás elérésére, miközben egyéb szennyezőanyagok termelését azáltal minimalizálják, hogy hasznosítják a kezelés nitrogén-oxid redukcióra vonatkozó görbéjét az égéstermék függvényében, amelyet egy égési rendszerben bármilyen NO_x -redukáló anyag bevitele befolyásol. Bár ezen eljárások középpontjában főleg az ammónia és a szén-monoxid szintjének csökkentése van, az N_2O képződé-

sével kapcsolatos kérdésekre nem irányulnak.

Igény mutatkozik ezért olyan rendszerre, amelynek révén elérhető a nitrogén-oxidok redukciója jelentős mennyiségű dinitrogén-oxid képződése nélkül. Egy ilyen rendszer előnyösen egyéb szennyezőanyagok képződését is minimalizálja.

A találmány széntartalmú tüzelőanyag égéstermékében nitrogén-oxidok koncentrációjának csökkentésére szolgáló eljárásra vonatkozik, amely nem jár együtt jelentős mennyiségű dinitrogén-oxid képződésével. Közelebbről a találmány olyan eljárásra vonatkozik, amelynek során széntartalmú tüzelőanyag égéstermékébe ammónium-karbamátot



tartalmazó kezelőanyagot viszünk be olyan körülmények között, amelyek hatásosak az égéstermékben lévő nitrogén-oxidok koncentrációjának csökkentésére, miközben a dinitrogén-oxid képződését minimalizáljuk.

A következő részletes leírás a találmány tárgyának ismertetésére és a találmánynak, továbbá előnyeinek szemléltetésére szolgál, különösen a csatolt ábrákkal együtt, amelyek közül az

- 1. ábra** az I példa eredményeinek grafikus ábrázolása; az **1.a ábra** az Ia példa eredményeinek grafikus ábrázolása; és az **1.b ábra** az Ib példa eredményeinek grafikus ábrázolása.

A leírásban a következő meghatározásokat alkalmazzuk.

A "nitrogén-oxidok alapmennyisége" kifejezés az égéstermékben közvetlenül a tárgyalt kezelést megelőzően jelen lévő nitrogén-oxidok koncentrációjára vonatkozik;

a "görbe platója" kifejezés az égéstermék hőmérsékletének függvényében ábrázolt nitrogén-oxid redukció görbe azon szakaszára vonatkozik, ahol a NO_x -redukció egy hőmérséklettartományban maximális, és előnyösen legalább két pont adatait tartalmazza (szakember természetesen felismeri, hogy a görbe platója nem szükségszerűen lapos az adatok szórása és az adatok kiértékelésének egyéb gyakorlati szempontjai miatt);

a "hatásfokozó anyag tömegaránya" (EWR) kifejezés nitrogénmentes kezelőanyag tömegarányára vonatkozik, amelynek vonatkoztatási alapja a NO_2 alakjában megadott NO_x ;

a "magas-hőmérsékletű oldal" vagy "jobboldal" kifejezés a NO_x -redukció - égéstermék-hőmérséklet görbe bármely pontjára vonatkozik, amely olyan elért redukciót jelenít meg, amikor a kezelést az eredetileg alkalmazott hőmérsékletet meghaladó hőmérsékleten folytatjuk le;

a " NO_x -redukció - égéstermék-hőmérséklet görbe" kifejezés olyan pontok ábrázolására vonatkozik, amelyeket olyan kezelés során kapunk, amikor kezelőanyagot viszünk be égéstermékbe az égéstermék-hőmérséklet egy tartományában, és minden egyes beviteli hőmérsékleten mérjük a NO_x -redukciót (amelyet általában az alapmennyiség %-ában fejezünk ki);

a "normált sztöchiometriai arány" (NSR) kifejezés a redukáló gyököknek, így NH_x gyököknek (az NH_x gyököket, ahol x értéke egész szám, olyan képződményeknek vélik, ame-

lyekkel nitrogéntartalmú kezelőanyagok járulnak hozzá a NO_x letörést okozó reakciók sorozatához) az égéstermékben lévő NO_x -koncentrációhoz viszonyított arányára vonatkozik, és $[\text{NH}_x]/[\text{NO}_x]$ alakban fejezhető ki (NSR helyett alkalmazható a kezelőanyag NO_x -koncentrációhoz viszonyított mólaránya, ha a redukció kémiai részletkérdései nem ismertek; az ilyen esetben használt NSR kifejezésen alkalmasan mólarányt is értünk);

az "oxigénezett szénhidrogén" kifejezésen helyettesített és helyettesítetlen egyenes és elágazó láncú alifás és ciklusos, heterociklusos és aromás szénhidrogént, amely legalább egy, a gyűrűben lévő vagy közvetlenül a gyűrűhöz kapcsolódó oxigénatomot és egy helyettesítő csoportot tartalmaz, továbbá ilyen anyagokból álló elegyet értünk, ahol a jellemző helyettesítő csoportok lehetnek karbonsavcsoportok (COOH), peroxidcsoportok ($-\text{O}-\text{O}-$), karbonilcsoportok ($\text{C}=\text{O}$), hidroxilcsoportok (OH), étercsoportok ($-\text{O}-$), észtercsoportok (COOR) és hasonlóak;

a "szennyezési index" kifejezésen olyan indexet értünk, amely az égéstermékben lévő összes szennyezőanyag jelenlétét és koncentrációját jelöli;

az "oldat" kifejezésen bármilyen oldatot, elegyet vagy diszperziót értünk, ahol az "oldószer" kifejezés oldószerre, hordozóanyagra vagy diszpergálószerre vonatkozik;

a "cukor" kifejezés számos hasznos szacharidra vonatkozik, amelyek az ismertetett körülmények között égéstermékben a NO_x -koncentráció csökkentésére alkalmasak, amelyek lehetnek nem redukáló és redukáló vízoldható mono-

szacharidok, redukáló és nem redukáló poliszacharidok és bomlástermékeik, így pentózok, többek között aldopentózok, metil-pentózok, ketopentózok, közöttük xilóz és arabinóz, dezoxi-aldózok, így raminóz, hexózok és redukáló szacharidok, így aldohexózok, közöttük glükóz, galaktóz és mannóz, ketohexózok, így fruktóz és szorbóz, diszacharidok, így laktóz és maltóz, nem redukáló diszacharidok, így szacharóz és egyéb poliszacharidok, így dextrin és raffinóz, alkotórészeikként oligoszacharidokat tartalmazó hidrolizált keményítők és vízben diszpergálható poliszacharidok; ez a meghatározás magában foglal melléktermékeket, így melaszt és keményítőszörpöt is;

a "kezelőanyag" kifejezés olyan kompozícióra vonatkozik, amely legalább egy (kezelőanyag-komponensnek is nevezett) redukálószerrel, így NO_x , kén-oxidok (SO_x) vagy egyéb szennyezőanyagok redukálását reakció elősegítésével csökkentő vegyi anyagot tartalmaz (ahol a "reakció" kifejezésen egyetlen reakciót vagy reakciók sorozatát értjük), és amely előnyösen oldószert tartalmaz; és

a "kezelés" kifejezésen kezelőanyagnak égéstermékbe történő bevitelét (így injektálását) értjük, továbbá azokat a körülményeket, amelyek között a kezelőanyagot bevisszük, valamint kezelőanyag-komponenseket (amelyen a kezelőanyag alkotórészeit értjük), a kezelőanyag hígítását (amelyen a kezelőanyag-komponensek koncentrációját értjük, ha a használt kezelőanyag oldatot tartalmaz), a kezelőanyag-komponensek viszonylagos tartalmát (amelyen a kezelőanyagot képező kémiai készítmény komponenseinek viszonylagos tömeg-

arányát vagy tömeghányadát értjük), a kezelőanyag bevitelének sebességét és hasonlókát.

Az előzőek értelmében a találmány lényege eljárás nitrogén-oxidok koncentrációjának csökkentésére széntartalmú tüzelőanyagok égéstermékében az égéstermékbe dinitrogén-oxid jelenlétét kizáró mennyiségben ammónium-karbamátot tartalmazó kezelőanyag bevitele (előnyösen alkalmas injektorokon keresztül történő injektálás) útján. A találmány szerinti eljárással legelőnyösebben egyéb szekunder szennyezőanyagok, így ammónia és szén-monoxid termelését is minimalizáljuk.

A találmány szerinti eljárás kezelőanyagát előnyösen oldatként injektáljuk az égéstermékbe. Előnyösek a vizes oldatok gazdaságosságuk és azon tény következtében, hogy azok a legtöbb körülmény között alkalmas hatékonysággal használhatók. A hatékony oldatok a telített oldatoktól a hígított oldatokig terjednek. Míg a legtöbb alkalmazás esetére a víz hatékony oldószer, tekintettel vagyunk arra, hogy vannak olyan esetek, amikor kedvezően alkalmazhatók egyéb oldószerek a szakember számára ismert módon egyedül vagy vízzel kombinálva.

Az oldatban jelen lévő ammónium-karbamát kedvezően a 0,5 tömeg% - 50 tömeg% közötti, előnyösen az 5 tömeg% - 30 tömeg% közötti tartományban van. Az égésterméknek a bevitel helyén vett hőmérséklete befolyásolja az oldat koncentrációját. 700 °C és 930 °C közötti hőmérsékleteken nagy koncentrációjú, így 10 tömeg% és 50 tömeg% közötti kezelőanyagot tartalmazó oldat használható hatékonyan. Másrészt 930

°C-ot meghaladó hőmérsékleteken az oldatok hígabb koncentrációk irányába tolódnak el. Ezeken a magas hőmérsékleteken víz (vagy nemvizes oldatok esetén az oldószer) az oldatnak több, mint 80 tömeg%-át, 85 tömeg%-át vagy akár 90 tömeg%-át alkothatja.

A találmány szerinti eljárásban a kezelőanyagot az égéstermékben lévő nitrogén-oxidok koncentrációjának csökkentése szempontjából hatékony mennyiségben visszük be az égéstermékbe. A találmány szerinti eljárásban használt kezelőanyagot kedvezően olyan mennyiségben visszük be az égéstermékbe, amely elegendő ahhoz, hogy a nitrogén-oxidok alapmennyiségéhez (amelyen az égéstermékben az előkezelés előtti NO_x-szintet értjük) viszonyítva a kezelőanyagban lévő nitrogén 1 : 5 és 10 : 1 közötti mólarányát biztosítsa. A nitrogén-oxidok alapmennyiségéhez viszonyítva még előnyösebben 1 : 3 és 5 : 1, legelőnyösebben 1 : 2 és 3 : 1 közötti nitrogén-mólarányt biztosító mennyiségű kezelőanyagot viszünk be az égéstermékbe.

A kezelőanyagot az égéstermék gázáramába olyan helyen injektáljuk be, ahol az égéstermék hőmérséklete legalább 700 °C, még előnyösebben 760 °C. Áramszolgáltató erőművekben és egyéb nagy teljesítményű berendezésekben használt nagy ipari és keringetett, örvényáramú kazánok hozzáférhetősége általában csak korlátozott helyeken adott. A legjellemzőbb esetekben a kazán belsejében teljes terhelésnél a láng hőmérséklete eléri az 1200 °C vagy akár az 1260 °C hőmérsékletet. A hőcserét követően a hőmérséklet alacsonyabb lesz, általában a 700 °C és az 1150 °C közötti tartó-

mányban van. Ezeken a hőmérsékleteken a találmány szerinti eljárásban alkalmazott kezelőanyag hatékonyan vihető be az égéstermékben lévő nitrogén-oxidok lényeges csökkentése érdekében.

Az ammónium-karbamát hatását adott esetben fokozhatjuk egyéb készítményekkel, amelyek lehetnek hexametilén-tetramin (HMTA), oxigénezett szénhidrogének, így etilén-glikol, szerves savak ammóniumsói, így ammónium-acetát és ammónium-benzoát, legalább egy, gyűrűben lévő oxigént tartalmazó heterociklusos szénhidrogének, így furfural, melasz, cukor, legalább egy, gyűrűben lévő nitrogént tartalmazó 5- vagy 6-tagú heterociklusos szénhidrogének, így piridin és pirrolidin, hidroxí-amino-szénhidrogének, így tej vagy lefölözött tej, aminosavak, proteinek és monoetanol-amin és számos egyéb vegyület, amelyekről leírták, hogy hatékonyak égéstermékben lévő nitrogén-oxidok redukálása szempontjából. Ezek a "hatásfokozó anyagok", amelyek alkalmazásuk esetén előnyösen 0,5 tömeg% és 25 tömeg% közötti mennyiségben vannak jelen, csökkentik azokat az égéstermék-hőmérsékleteket, amelyeken az ammónium-karbamát a leghatékonyabb.

Ilyen hatásfokozó anyagot ismertetnek a 4 751 065, 4 719 092, 4 888 164, 4 877 591 és 4 803 059 számú USA-beli szabadalmi leírások, a WO 89/02870 és a WO 89/03242 számú nemzetközi közrebocsátási iratok, a 4 830 839, 4 770 863, 4 902 488 és a 4 863 704 számú USA-beli szabadalmi leírások, amelyeknek tartalmára ezúton hivatkozunk.

Ha a kezelőanyag nitrogénmentes szénhidrogén kompo-

nens nélkül tartalmaz ammónium-karbamátot, előnyösen 870 °C és 1150 °C közötti, még előnyösebben 930 °C és 1150 °C közötti hőmérsékleten visszük be az égéstermékbe. Ha a kezelőanyag az előzőekben tárgyalt hatásfokozó anyagok egyikét is tartalmazza, előnyösen 700 °C és 955 °C közötti, még előnyösebben 760 °C és 955 °C közötti hőmérsékleten visszük be az égéstermékbe. A bevitel helyén vett ezen égéstermék-hőmérsékletek a kezelőanyag egyes komponenseitől és az égéstermék viszonyaitól, így az égéstermék oxigéntartalmától függően változhatnak, amint azt a hivatkozott leírások tárgyalják.

A találmány szerinti eljárásban használt kezelőanyagot előnyösen számos helyen fúvókákból vagy egyéb, a kezelőanyagnak az égéstermékben való egyenletes eloszlására alkalmas berendezésekből injektáljuk az égéstermékbe.

Az égéstermék, amelybe a találmány szerinti eljárásban alkalmazott kezelőanyagot injektáljuk, előnyösen oxigénben dús, ami azt jelenti, hogy az égéstermékben oxigénfelesleg van. Az oxigénfelesleg előnyösen 1 térfogat%-nál nagyobb. Legelőnyösebb esetben az oxigénfelesleg az 1 térfogat% és 12 térfogat% közötti tartományban van.

Lényeges mértékű NO_x -redukció és egyéb szennyezőanyagok termelése minimalizálásának együttes elérésére kívánatos, hogy alkalmazzuk a bevitt kezelőanyagra vonatkozó NO_x -redukció - égéstermék-hőmérséklet görbét. Adott kezelésre vonatkozó NO_x -redukció - égéstermék-hőmérséklet görbe tartalmaz egy platószakaszt, amely jelzi, hol maximális a NO_x -redukció az adott kezelés esetén, és hogy ez a maximá-

lis szint az égéstermék hőmérséklet egy tartományában fennmarad. Az egy kezelőanyaggal elért NO_x -redukció maximális értéken tartása azonban nem elegendő, minthogy az égéstermék általános szennyezési indexének csökkentése szempontjából az egyéb szennyezőanyagok, így a dinitrogén-oxid, ammónia és szén-monoxid szintje is fontos, nemcsak a nitrogén-oxidoké. Az előzőek értelmében a dinitrogén-oxid kibocsátását a környezet szempontjából nemkívánatosnak tekintjük. Ezenkívül fontos az ammónia és szén-monoxid szintje, mert ha nitrogéntartalmú kezelőanyag, így ammónium-karbamát használatával érjük el a NO_x -redukciót, az égéstermékben gyakran ammónia is képződik vagy marad, míg ha szénhidrogén hatásfokozó anyagot ammónium-karbamáttal kombinálva tartalmazó kezelőanyagot használunk a NO_x -redukcióhoz, gyakran szén-monoxid van jelen.

Az égéstermékben jelen lévő ammónia mennyiségét minimálisra kell csökkenteni, mert egyebek között reagálhat kén-trioxiddal ammónium-hidrogén-szulfát képződése közben, ami a kazánban a hőcserélő felületek elszennyeződését okozhatja. Ezenkívül ammónia károsan befolyásolja a környezeti levegő minőségét hasonlóan a szén-monoxidhoz. Ha a nitrogén-oxidok szintjének csökkentése jelentős mennyiségű egyéb szennyezőanyagok termelését okozza, akkor ilyen redukció ténylegesen ellentétes hatású lehet, minthogy az égéstermék szennyezési indexe nem csökken lényegesen, és bizonyos esetekben ténylegesen növekedhet is.

A 4 780 289 számú USA-beli szabadalmi leírásban és a WO 89/02781 számú nemzetközi közrebocsátási iratban közöl-

tek szerint kezelőanyagra vonatkozó NO_x -redukció - égéstermék-hőmérséklet görbe magas hőmérsékletű vagy jobboldalán végzett művelet lényegesen csökkenti egyéb szennyezőanyagok, így ammónia és szén-monoxid termelését.

A leírtak értelmében ténylegesen megállapították, hogy a NO_x -redukció - égéstermék-hőmérséklet görbe platóján az adott művelettől jobbra eső bármely pontnál végzett művelet csökkenti egyéb szennyezőanyagok termelését, míg a NO_x -redukálás maximális mértéke fennmarad. Ha a jobboldali irányba történő elmozdulás a görbe platóján kívül eső művelethez vezet, a szekunder szennyezőanyagok további csökkenését érjük el, azonban a nitrogén-oxidok redukciója már nem marad maximális mértékű. Ez kívánatos lehet a NO_x -redukció kívánt szintjétől, valamint a másodlagos szennyezőanyagok maximálisan megengedett szintjétől függően.

Ezt a "transzlációt vagy jobboldali irányba történő eltolódást" elérhetjük vagy 1) a kezelésnek megfelelő görbén való eltolással, amit elérhetünk úgy, hogy a kezelést magasabb égéstermék-hőmérsékleten végezzük (általában az eredeti injektálási ponttól az áramlással ellentétes irányba eső injektort használva), vagy 2) a kezelés egy vagy több paraméterét, így a kezelőanyag adott komponenseit, a kezelőanyag bevitelének sebességét, oldatban lévő kezelőanyag hígítását (általában a kezelőanyag beviteli sebességének egyidejű változtatásával a kezelés NSR vagy EWR értékének fenntartására), a kezelőanyag komponenseinek viszonylagos arányát változtatva vagy a fentiek kombinációját annak érdekében, hogy az adott kezelést olyannal helyettesít-

sük, amely a NO_x -redukció - égéstermék-hőmérséklet görbétől jobbra megy végbe.

Megállapítottuk, hogy az égéstermékben lévő dinitrogén-oxid szintet is tovább lehet csökkenteni ilyen "jobboldali" technológia alkalmazásával anélkül, hogy ez jelentős áldozattal járna a nitrogén-oxidok redukciója terén.

A találmány szerinti eljárásban a NO_x redukálására használt kezelőanyag érthetően olyan esetben is hasznos, amikor az alapvető NO_x -redukciót az ismertetett eljárások diszkrét műveletként kísérik a nitrogén-oxidok koncentrációjának, valamint egyéb szennyezőanyagoknak, így kén-dioxidnak (SO_2) csökkentésére szolgáló egyéb kémiai, katalitikus vagy más eljárásokkal kombinálva, előnyösen maradószenyezőanyagok, így ammónia és/vagy szén-monoxid szintjének szabályozása mellett. Ilyen alkalmas "többlépéses" eljárást ismertet a 4 777 024 számú USA-beli szabadalmi leírás és a WO 89/02780 számú nemzetközi közrebocsátási irat, amelyekre ezúton hivatkozunk. Az adott kitanítások szerint másodlagos szennyezőanyagok alacsony szintjének fenntartása mellett égéstermékben hatékonyan redukálhatók nitrogén-oxidok az égéstermék sorozatos kezelése útján, amelynek során különböző égéstermék-hőmérsékletnél különböző kezelőanyagokat visznek be. Egy első, így 980 °C és 1150 °C közötti hőmérsékletzónában például alkalmazhatják karbamid vagy ammónia vagy hasonló anyagok első bevitelét, egy második, így 700 °C és 980 °C közötti hőmérséklettartományban alkalmazott későbbi vagy áramlás irányába eső ammónium-karbamát-bevitellel együtt. Ilyen módon két bevitelt alkalmazhatnak

lényeges NO_x -redukálás elérésére, miközben a N_2O -szintet minimális értéken tartják.

Más ilyen "kombinált" eljárások magukban foglalják az Epperly és Sprague által 1989. augusztus 18-án bejelentett "Hibrid eljárás nitrogén-oxidok redukálására" című 07/395 810 számú USA-beli és a Hofman, Sun és Luftgalss által 1989. szeptember 12-én bejelentett "Kombinált katalitikus/nem katalitikus eljárás nitrogén-oxidok redukálására" című 07/408 122 számú USA-beli függő bejelentésben ismertett eljárásokat, amely bejelentésekre ezúton hivatkozunk.

A következőkben példákkal szemléltetjük a találmány alkalmazását tüzelőanyag égéstermékében lévő nitrogén-oxidok koncentrációjának lényeges mértékű csökkentésére jelentős mennyiségű dinitrogén-oxid képződése nélkül.

I. példa

A használt égő égetőalagútként ismert, 531 cm hosszúságú, 20,3 cm belső átmérőjű és 5,1 cm falvastagságú füstcső-vezetékkel ellátott égő. A kompozíciók koncentrációjának, így a nitrogén-oxidok, dinitrogén-oxid, kén-oxidok, ammónia, szén-monoxid, szén-dioxid, %-os oxigénfelesleg és egyéb, az égéstermékben jelen lévő, a vizsgálat szempontjából érdekes vegyületek koncentrációjának mérésére az égő lángtere szomszédos az égéstermék belépőnyílásával. A füstcső-vezeték hőelemek számára szolgáló nyílásokkal van ellátva különböző helyeken végzendő hőmérsékletmérés számára. Az injektálás helyén K-típusú hőelemet használva mérjük az égéstermék hőmérsékletét a kezelőanyag bevezetésénél. Az

égéstermék füstcső-vezetékében lévő nyílásokban a 4 842 834 számú USA-beli leírásban ismertetett porlasztó injektorokat helyezünk el, amelyek a kezelőanyagoknak az égéstermék áramába történő bevitelét és elosztatását szolgálják. Az égő tüzelőanyaga 2 számú fűtőolaj, és a kívánt hőmérséklet elérésére az égőben 4,63 kg/óra fűtőolajat tüzelünk el.

Mindegyik kísérletsorozat esetén koncentrációleolvást végzünk a nitrogén-oxidok alapszintjének meghatározásához, majd ammónium-karbamát 13 tömeg%-os vizes oldatát visszük be megfelelő mennyiségben a leírt égéstermék-hőmérsékleteken a feltüntetett NSR-értékek elérésére. Minden kísérlet után leolvassuk a nitrogén-oxidok végső koncentrációját az elért NO_x -redukció kiszámítása érdekében. Ezenkívül leolvassuk a dinitrogén-oxid koncentrációját, és kiszámítjuk a N_2O /redukált NO_x arányt. Ezenkívül leolvassuk az ammóniakoncentrációt.

Az eredményeket az 1. táblázat tartalmazza, grafikus ábrázolásuk az 1. ábrán látható.

1. táblázat

Hőmérsék- let (°C)	NSR	NO _x alap- mennyiség (ppm)	NO _x végső mennyiség (ppm)	NO _x re- dukálá- sa (%)	N ₂ O (ppm)	N ₂ O/redu- kált NO _x	NH ₃
760	2,03	199,4	180,0	9,7	3	0,15	251
816	2,20	203,8	136,0	33,3	4	0,06	296
871	2,05	193,8	75,5	61,0	7	0,06	58
927	2,20	219,5	33,8	84,6	10	0,05	9
982	2,10	197,0	14,3	92,7	6	0,03	--
1038	2,06	225,0	52,5	76,7	3	0,02	--
1093	1,98	229,0	142,5	37,8	1	0,01	--

I.a példa

Az I példában leírt eljárást ismételjük meg azzal az eltéréssel, hogy az injektált kezelőanyag ammónia 5,7 tömeg%-os vizes oldatát tartalmazza, amelyet a feltüntetett NSR-érték eléréséhez szükséges sebességgel viszünk be.

Az eredményeket az 1.a táblázat tartalmazza, grafikus ábrázolásuk az 1.a ábrán látható.

1.a táblázat

Hőmérsék- let (°C)	NSR	NO _x alap- mennyiség (ppm)	NO _x végső mennyiség (ppm)	NO _x re- dukálá- sa (%)	N ₂ O (ppm)	N ₂ O/redu- kált NO _x	NH ₃
704	2,15	90,0	89,3	0,8	2	2,86	205
760	2,52	103,3	95,0	8,0	2	0,24	247
816	2,46	79,5	38,0	52,2	14	0,34	33
871	1,98	165,0	40,0	75,8	19	0,15	27
927	1,71	157,3	74,8	52,1	2	0,02	4,4
982	2,16	105,9	48,5	54,2	5	0,09	5
1038	1,84	135,0	111,5	17,4	0	0,00	3
1083	2,35	145,0	145,0	0,0	0	0,00	4

I.b példa

Az I példában leírt eljárást ismételjük meg azzal az eltéréssel, hogy az injektált kezelőanyag karbamid 5 tömeg%-os vagy 10 tömeg%-os vizes oldatát tartalmazza, amelyet a feltüntetett NSR-érték eléréséhez szükséges sebességgel viszünk be.

Az eredményeket az 1.b táblázat tartalmazza, grafikus ábrázolásuk az 1.b ábrán látható.

1.b táblázat

Hőmérséklet (°C)	NSR	NO _x alapmennyiség (ppm)	NO _x végső mennyiség (ppm)	NO _x redukálása (%)	N ₂ O (ppm)	N ₂ O/redukált NO _x	NH ₃
760	2,03	199,4	182,5	8,5	--	--	--
816	2,23	224,5	190,0	15,4	--	--	443
871	2,10	197,5	108,5	45,1	18	0,20	246
927	2,23	199,5	73,3	63,3	56	0,44	--
927	1,95	228,0	89,3	60,8	43	0,31	--
927	2,29	217,0	80,0	63,1	43	0,31	109
982	2,18	194,5	23,8	87,8	48	0,28	--
1038	2,08	222,5	69,0	69,0	22	0,14	--
1093	1,81	229,0	100,0	56,3	4	0,03	0

Az I, I.a és I.b példák eredményeiből szakember számára nyilvánvaló, hogy a találmány szerinti eljárás alkalmazása kevesebb N₂O keletkezésével jár, különösen akkor, ha egyenértékű NO_x-redukáláshoz tartozó adatokat hasonlítunk össze.

A fenti leírás szakember számára kitanításként szolgál a találmány gyakorlati kivitelét illetően, és nem célja, hogy részletezze annak valamennyi nyilvánvaló módosítását és változatát, amelyek szakember számára a leírás olvasása során nyilvánvalóvá válnak. Szándékaink szerint azonban valamennyi ilyen nyilvánvaló módosulaton és változaton magában foglal a találmány oltalmi köre, amelyet a következő igénypontok határoznak meg.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás nitrogén-oxidok koncentrációjának csökkentésére széntartalmú tüzelőanyag égéstermékében, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy az égéstermékbe dinitrogén-oxid jelenlétét kizáró mennyiségben ammónium-karbamátot tartalmazó kezelőanyagot viszünk be.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy az égéstermék hőmérsékletét 700 °C-ot meghaladó hőmérsékleten tartjuk.

3. A 2. igénypont szerinti eljárás, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy az égéstermék hőmérsékletét 760 °C-ot meghaladó hőmérsékleten tartjuk.

4. Az 1. igénypont szerinti eljárás, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy az égéstermék hőmérsékletét 1150 °C-nál alacsonyabb hőmérsékleten tartjuk.

5. A 2. igénypont szerinti eljárás, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy a nitrogén-oxidok alapmennyiségéhez viszonyítva 1 : 5 és 10 : 1 közötti nitrogén-mólarányt biztosító mennyiségű kezelőanyagot viszünk be az égéstermékbe.

6. Az 5. igénypont szerinti eljárás, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy a nitrogén-oxidok alapmennyiségéhez viszonyítva 1 : 3 és 5 : 1 közötti nitrogén-mólarányt biztosító mennyiségű kezelőanyagot viszünk be az égéstermékbe.

7. Az 1. igénypont szerinti eljárás, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy az ammónium-karbamátra nézve ha-

tásfokozó anyagot tartalmazó kezelőanyagot használunk.

8. Eljárás nitrogén-oxidok koncentrációjának csökkentésére széntartalmú tüzelőanyag oxigéndús égéstermékében jelentős mennyiségű dinitrogén-oxid képződése nélkül, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy

a) egy első kezelőanyagot viszünk be az égéstermékbe annak első hőmérsékletzónájában, és

b) egy második, ammónium-karbamátot tartalmazó kezelőanyagot viszünk be az égéstermékbe annak második hőmérsékletzónájában.

9. A 8. igénypont szerinti eljárás, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy karbamidot vagy ammóniát tartalmazó első kezelőanyagot használunk.

10. A 9. igénypont szerinti eljárás, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy az első hőmérsékletzónát 980 °C és 1150 °C között választjuk meg.

11. A 8. igénypont szerinti eljárás, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy a második hőmérsékletzónát 700 °C és 980 °C között választjuk meg.

12. A 8. igénypont szerinti eljárás, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy a nitrogén-oxidok alapmennyiségéhez viszonyítva 1 : 5 és 10 : 1 közötti nitrogén-mólarányt biztosító mennyiségben ammónium-karbamátot tartalmazó kezelőanyagot viszünk be az égéstermékbe.

13. A 12. igénypont szerinti eljárás, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy az ammónium-karbamátban lévő nitrogénnek a nitrogén-oxidok alapmennyiségéhez viszonyított mólarányát 1 : 3 és 5 : 1 között tartjuk.

14. A 8. igénypont szerinti eljárás, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy az ammónium-karbamátra nézve hatásfokozó anyagot tartalmazó második kezelőanyagot használunk.

15. Eljárás nitrogén-oxidok koncentrációjának csökkentésére széntartalmú tüzelőanyag oxigéndús égéstermékében, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy

a) meghatározzuk az égéstermék állapotát a kezelőanyag bevitelének helyén,

b) az égéstermékbe ammónium-karbamátot tartalmazó kezelőanyagot viszünk be, amely a kezelőanyag meghatározott állapotában az égéstermék nitrogén-oxidokra vonatkozó koncentrációját reakció vagy reakciók sorozata útján csökkenti, és

c) a komponenseket, a hígítás/bevitel sebességét vagy a kezelőközeg komponenseinek viszonylagos mennyiségét szabályozva a kezelőközeg bevitelével az égéstermék hőmérsékletének függvényében a nitrogén-oxid redukcióját ábrázoló görbe jobb oldala irányában eltolva folytatjuk le az eljárást.

16. A 15. igénypont szerinti eljárás, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy a kezelőanyag beviteli sebességét növelve a normált sztöchiometriai arányt a dinitrogén-oxid előre meghatározott maximális szintjéig növeljük annak meghaladása nélkül.

17. A 15. igénypont szerinti eljárás, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy a kezelőanyag beviteli sebességét növelve a normált sztöchiometriai arányt a nitrogén-oxidok

redukciójának előre meghatározott kitűzött szintjének eléréséig növeljük, feltéve, hogy ezt a dinitrogén-oxid előre meghatározott maximális szintjének meghaladása nélkül érjük el.

18. A 15. igénypont szerinti eljárás, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy ammónium-karbamátot viszünk be az égéstermékbe a nitrogén-oxidok alapmennyiségéhez viszonyítva 1 : 5 és 10 : 1 közötti nitrogén-mólarányt biztosító mennyiségben.

19. A 18. igénypont szerinti eljárás, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy az ammónium-karbamátban lévő nitrogénnek a nitrogén-oxidok alapmennyiségéhez viszonyított mólarányát 1 : 3 és 5 : 1 között tartjuk.

20. A 15. igénypont szerinti eljárás, **a z z a l j e l l e m e z v e**, hogy az ammónium-karbamátra nézve hatásfokozó anyagot tartalmazó kezelőanyagot használunk.

FUEL TECH, Inc.

helyett a meghatalmazott:

+3 kg asit
Kovács

Dr. János Szabadkai
Szabadkai János
S. János

KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY

N₂O (REDUKÁLT NO_x)

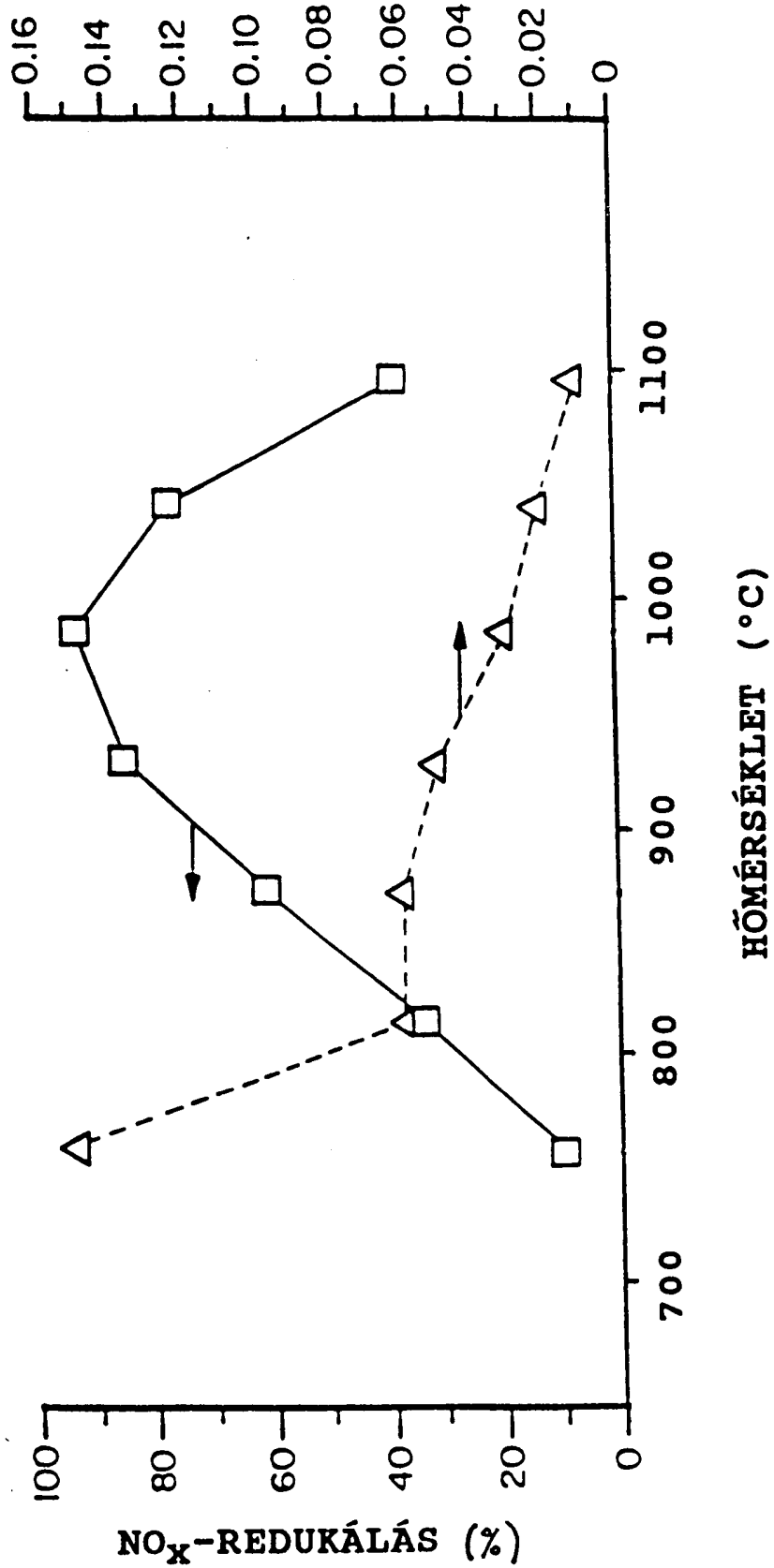
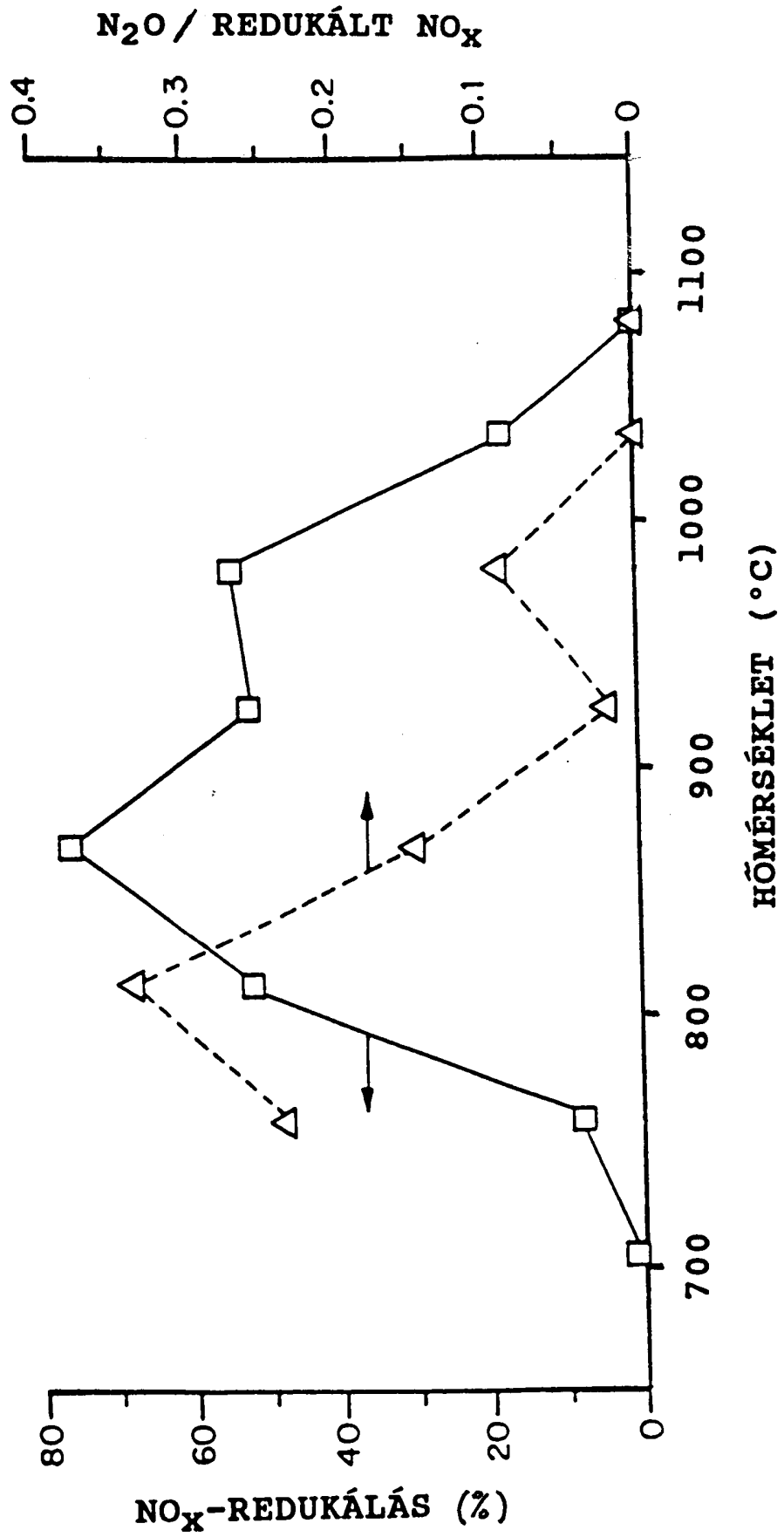


FIG. 1. ábra

BUDAPESTI
 MŰSZAKI EGYETEM
 KÖZLEKEDÉSTECHNIKAI TISZTARTÓKAR
 1984. 9. 15.
 [Signature]

FIG. 1a. dbta



Signature and stamp area at the bottom right of the page.

