

RU 2657082 C2

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



(19)

RU

(11)

2 657 082

⁽¹³⁾ C2

(51) МПК

B01D 53/94 (2006.01)

B01J 21/06 (2006.01)

B01J 23/16 (2006.01)

B01J 23/44 (2006.01)

F01N 3/10 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

B01D 53/94 (2018.02); *B01J 21/06* (2018.02); *B01J 23/16* (2018.02); *B01J 23/44* (2018.02); *F01N 3/10* (2018.02)

(21)(22) Заявка: 2015138782, 03.02.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
03.02.2014

Дата регистрации:
08.06.2018

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
14.02.2013 DK PA 2013 00091

(43) Дата публикации заявки: 20.03.2017 Бюл. № 8

(45) Опубликовано: 08.06.2018 Бюл. № 16

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 14.09.2015

(86) Заявка РСТ:
EP 2014/052043 (03.02.2014)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2014/124830 (21.08.2014)

Адрес для переписки:
105064, Москва, а/я 88, "Патентные поверенные
Квашнин, Сапельников и партнеры"

(72) Автор(ы):

КАСТЕЛЛИНО Франческо (DK),
ЛУКАССЕН ХАНСЕН Вигго (DK)

(73) Патентообладатель(и):

ХАЛЬДОР ТОПСЕЭ А/С (DK)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: EP 2426326 A1, 07.03.2012. EP
2551014 A1, 30.01.2013. DE 102008055890 A1,
12.05.2010. RU 2449135 C2, 27.04.2012.

**(54) СПОСОБ И КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ОДНОВРЕМЕННОГО УДАЛЕНИЯ МОНООКСИДА
УГЛЕРОДА И ОКСИДОВ АЗОТА ИЗ ДЫМОВЫХ ИЛИ ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу и катализатору для одновременного удаления монооксида углерода и оксидов азота, содержащихся в дымовых или выхлопных газах. Способ включает введение аммиака и/или его предшественника в дымовые или выхлопные газы, конверсию предшественника, если таковой используется, в аммиак, и контактирование газа и аммиака при температуре до 350°C со слоистым катализатором, содержащим в направлении потока газа верхний первый слой катализатора

с окислительным катализатором, состоящим из палладия, оксида ванадия и оксида титана, и нижележащий второй слой катализатора с катализатором NH₃-СКВ, который поддерживает полностью первый слой, и окисляющим монооксид углерода и летучие органические соединения в верхнем первом слое, не влияя на аммиак, который дополнительно содержится в газе, и восстановляющий количество оксидов азота в нижележащем втором слое катализатора посредством реакции с аммиаком. Изобретение

RU 2657082 C2

R U 2 6 5 7 0 8 2 C 2

R U 2 6 5 7 0 8 2 C 2

обеспечивает эффективное удалениеmonoоксида углерода и оксидов азота из дымовых или

выхлопных газов. 2 н. и 9 з.п. ф-лы, 1 ил., 1 табл., 1 пр.

R U 2 6 5 7 0 8 2 C 2

RUSSIAN FEDERATION



(19)

RU (11)

2 657 082⁽¹³⁾ C2

(51) Int. Cl.
B01D 53/94 (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01)
B01J 23/16 (2006.01)
B01J 23/44 (2006.01)
F01N 3/10 (2006.01)

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC

B01D 53/94 (2018.02); *B01J 21/06* (2018.02); *B01J 23/16* (2018.02); *B01J 23/44* (2018.02); *F01N 3/10* (2018.02)

(21)(22) Application: 2015138782, 03.02.2014

(24) Effective date for property rights:
03.02.2014

Registration date:
08.06.2018

Priority:

(30) Convention priority:
14.02.2013 DK PA 2013 00091

(43) Application published: 20.03.2017 Bull. № 8

(45) Date of publication: 08.06.2018 Bull. № 16

(85) Commencement of national phase: 14.09.2015

(86) PCT application:
EP 2014/052043 (03.02.2014)

(87) PCT publication:
WO 2014/124830 (21.08.2014)

Mail address:
105064, Moskva, a/ya 88, "Patentnye poverennye
Kvashnin, Sapelnikov i partnery"

(72) Inventor(s):

KASTELLINO Franchesko (DK),
LUKASSEN KHANSEN Viggo (DK)

(73) Proprietor(s):

KHALDOR TOPSEE A/S (DK)

(54) METHOD AND CATALYST FOR SIMULTANEOUS REMOVAL OF CARBON MONOXIDE AND NITROGEN OXIDES FROM FLUE OR EXHAUST GAS

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a process and a catalyst for simultaneous removal of carbon monoxide and nitrogen oxides contained in flue or exhaust gases. Method includes introducing ammonia and/or its precursor into flue or exhaust gases, converting the precursor, if any is used, into ammonia, and contacting gas and ammonia at temperatures up to 350°C with a layered catalyst containing, in the gas flow direction, an upper first catalyst bed with an oxidation catalyst consisting of palladium, vanadium oxide and titanium oxide, and an underlying second catalyst bed with an

NH₃-SCR that supports completely the first layer, and oxidising carbon monoxide and volatile organic compounds in the upper first layer, without affecting ammonia, which is additionally contained in the gas, and reducing the amount of nitrogen oxides in the underlying second catalyst bed by reaction with ammonia.

EFFECT: invention provides effective removal of carbon monoxide and nitrogen oxides from flue or exhaust gases.

11 cl, 1 dwg, 1 tbl, 1 ex

Настоящее изобретение относится к способу и катализатору для одновременного удаленияmonoоксида углерода и оксидов азота (NOx), содержащихся в дымовых или выхлопных газах.

Более конкретно изобретение относится к способу, в котором дымовой газ или

5 выхлопной газ, содержащий вредный monoоксид углерода, летучие органические соединения (ЛОС) и NOx контактирует со слоистым катализатором, в котором первый слой содержит окислительный катализатор, а нижележащий слой содержит катализатор СКВ-NH₃ для одновременного удаления monoоксида углерода и NOx.

Удаление NOx, летучих органических соединений (ЛОС) и CO из дымовых или

10 выхлопных газов традиционно осуществляется с использованием двух различных катализитических составов и отличается тем, что окислительный катализатор расположен выше над катализатором селективного катализитического восстановления (СКВ), а впрыск восстановителя осуществляется между катализаторами. Удаление оксидов азота (NOx) обычно осуществляют посредством селективного катализитического восстановления 15 (СКВ) аммиаком (NH₃) с помощью катализаторов на основе оксида ванадия или цеолита в монолитной форме. Аммиак впрыскивают выше по потоку перед катализатором СКВ и он вступает в реакцию с NOx на поверхности катализатора. Оптимальный температурный диапазон для катализаторов на основе оксида ванадия составляет 200- 20 400°C, тогда как катализаторы на основе цеолита являются более активными при температурах >400°C.

В случае удаления CO и ЛОС посредством катализитического окисления металлы платиновой группы являются наиболее распространенным выбором вследствие их высокой реакционной способности уже при температурах >200°C.

25 В качестве примера дымовой газ, содержащий как CO, ЛОС, так и NOx, представляет собой дымовой газ из турбины, работающей на природном газе. Традиционно в проектах котлов-utiлизаторов катализатор окисления CO часто на основе платины (Pt) располагают выше по потоку перед катализатором СКВ и сеткой впрыска аммиака (СВА). Данное расположение было выбрано в основном с учетом того факта, что окислительный катализатор является очень активным при реакции окисления NH₃ в 30 NOx, что является очень нежелательным. В компоновке с размещением катализатора окисления CO выше по потоку СВА гарантирует, что NH₃ не будет расходоваться впустую, а все количество введенного аммиака достигнет катализатора СКВ, тем самым снижая эксплуатационные затраты установки.

35 В альтернативной конфигурации окислительный катализатор размещают ниже по потоку после катализатора СКВ. При размещении в таком положении окислительный катализатор функционирует при более низких температурах, чем при традиционной компоновке. Проблема данной конфигурации заключается в том, что при неправильном проектировании окислительный катализатор может окислять проскок аммиака (NH₃) 40 в NOx, тем самым снижая общий уровень удаления оксидов азота, выделяемых установкой. Возможно окислительный катализатор может быть спроектирован таким образом, что вместо этого NH₃ конвертируется в N₂, но такой катализатор, как правило, дороже, чем обычный окислительный катализатор как за счет вида, так и количества благородных металлов, используемых для его производства.

45 В приведенных выше конфигурациях получаемый реактор состоит из двух отдельных блоков катализатора, то есть одного блока катализатора СКВ и одного блока окислительного катализатора. Точнее, общий объем установленных катализаторов будет определяться размером блока катализатора СКВ, плюс размер блока

окислительного катализатора.

Для того чтобы уменьшить размер реактора, была сделана попытка комбинирования двух катализаторов, частично на одной подложке, и в некоторых случаях такое решение было реализовано.

5 Патент США 7.390.471 описывает устройство очистки выхлопных газов для снижения концентрации NOx HC и CO в потоке выхлопных газов. Устройство очистки включает в себя многофункциональный каталитический элемент, состоящий из расположенной выше по потоку только восстановительной части и расположенной ниже по потоку восстановительно-окислительной части, которая расположена ниже по потоку после 10 устройства впрыска аммиака. Селективное каталитическое восстановление (СКВ) NOx активизируется в расположенной выше по потоку части каталитического элемента посредством впрыска аммиака сверх стехиометрической концентрации с получением проскока аммиака, который окисляется в расположенной ниже по потоку части каталитического элемента. Любой дополнительный NOx, который генерируется 15 вследствие окисления аммиака, дополнительно снижается в расположенной ниже по потоку части перед его выбросом в атмосферу. Только восстановительный катализатор может представлять собой катализатор на основе ванадия/диоксида титана (TiO₂), а восстановительно-окислительный катализатор включает в себя восстановительный катализатор, содержащий 1,7 вес.% ванадия/TiO₂, пропитанный 2,8 г/фт³ по отдельности 20 платины и палладия.

25 Тем не менее активность СКВ окислительного катализатора значительно ниже, чем активность СКВ катализатора только СКВ, а это означает, что общий объем установленного катализатора будет равен объему окислительного катализатора плюс объем катализатора СКВ, необходимого, чтобы компенсировать низкую активность СКВ окислительного катализатора.

30 При очистке дымовых газов газовых турбин, в качестве примера главным приоритетом с точки зрения энергокомпании является максимально возможное снижение общего объема катализатора. Большие объемы, по сути, означают высокий перепад давления в слое катализатора и более низкий общий КПД котлов-utiлизаторов. Перепад давления оказывает прямое влияние на отбираемую (чистую) мощность, достижимую на турбине, и косвенное влияние на удельный тепловой поток, т.е. тепловую мощность, которая может отбираться из дымового газа посредством котла-utiлизатора.

35 Чтобы уменьшить объем катализатора до минимума, активность СКВ окислительного катализатора должна быть увеличена до таких же высоких уровней, что и у катализатора только СКВ. Одним из важных условий для обеспечения этого является использование окислительного катализатора, который проявляет высокую активность в окислении CO и ЛОС, но не вступает в реакцию с NH₃. Другое важное условие заключается в том, что окислительный катализатор по-прежнему должен иметь такую же окислительную 40 активность, что и у только окислительного катализатора.

45 Согласно настоящему изобретению эти два условия достигнуты, общий объем полученного катализатора для комбинированного удаления как CO, ЛОС, так и NOx, является равным объему наибольшего катализатора между специально выделенным окислительным катализатором и специально выделенным катализатором СКВ, которые зависят от требуемого удаления CO, ЛОС и NOx для конкретной установки.

Таким образом, настоящее изобретение обеспечивает способ снижения количества монооксида углерода, летучих органических соединений и оксидов азота в дымовых или выхлопных газах, при этом указанный способ включает в себя следующие стадии:

введение аммиака и/или его предшественника в дымовые или выхлопные газы; конверсию предшественника, если таковой используется, в аммиак;

контактирование газа и аммиака при температуре до 350°C со слоистым катализатором, содержащим в направлении потока газа верхний первый слой

5 катализатора с окислительным катализатором и нижележащий второй слой катализатора с катализатором СКВ-NH₃, который поддерживает полностью первый слой, и окисляющим по меньшей мере часть количества монооксида углерода и летучих органических соединений в верхнем первом слое, не влияя на аммиак, который дополнительно содержится в газе, и восстанавливающий количество оксидов азота в 10 нижележащем втором слое катализатора посредством реакции с аммиаком.

Был разработан катализатор окисления CO, ЛОС, который является неактивным при реакции окисления NH₃ при температурах до 350°C для использования в способе согласно изобретению.

15 Таким образом, в одном варианте осуществления изобретения окислительный катализатор в первом слое состоит из палладия, оксида ванадия и оксида титана.

Посредством покрытия данного катализатора на коммерчески доступном катализаторе СКВ-NH₃, например катализаторе СКВ-NH₃, содержащем оксиды вольфрама, молибдена, ванадия и титана, согласно другому варианту осуществления 20 настоящего изобретения полученный катализатор состоит из первого слоя, окисляющего CO и ЛОС, но не аммиак, и второго слоя катализатора - только СКВ-NH₃.

Ссылаясь на Фигуру 1, на чертежах при температурах газа до 350°C, CO и ЛОС будут окисляться до CO₂ в первом окислительном слое 2 слоистого катализатора 1, тогда как весь впрыскиваемый NH₃ для снижения NOx будет одновременно 25 диффундировать через окислительный слой 2 и вступать в реакцию на нижележащем слое катализатора СКВ 3.

Посредством увеличения пористой структуры и толщины первого слоя катализатора как NOx, так и NH₃ легко достигнут нижележащего катализатора СКВ и лишь 30 незначительная активность СКВ будет потеряна из-за скорости диффузии реагентов в слое окислительного катализатора.

Таким образом, в другом варианте осуществления изобретения первый слой катализатора имеет толщину слоя от 10 до 200 микрон, предпочтительно от 10 до 50 микрон.

35 В способе согласно изобретению, как описано выше, дымовые или выхлопные газы дополнительно могут обрабатываться с помощью обычного неслоистого катализатора СКВ выше или ниже по потоку слоистого катализатора.

Изобретение обеспечивает дополнительно катализатор для одновременного окисления монооксида углерода и летучих органических соединений и селективного 40 восстановления оксидов азота посредством реакции с аммиаком, при этом катализатор содержит первый слой окислительного катализатора и второй слой катализатора СКВ-NH₃, поддерживающий полностью первый слой.

Предпочтительно окислительный катализатор состоит из палладия, оксидов ванадия и оксидов титана.

45 Предпочтительный окислительный катализатор согласно одному варианту осуществления изобретения также имеет определенную активность СКВ вследствие присутствия как TiO₂, так и оксидов ванадия. Полная активность СКВ, таким образом, сохраняется без необходимости увеличения добавления аммиака. Таким образом,

требуемое удаление как CO, так и NOx может быть достигнуто со значительно уменьшенным объемом катализатора.

В одном варианте осуществления изобретения первый слой катализатора имеет толщину слоя от 10 до 200 микрон, предпочтительно от 10 и 50 микрон.

5 При структурировании слоистого катализатора в монолитном исполнении полученный монолитный катализатор имеет однородный каталитический состав по всей длине монолита. Удаление CO, ЛОС и NOx происходит одновременно по всей длине монолита.

Пример

10 Коммерчески доступный катализатор СКВ на основе V/Ti был покрыт катализатором, состоящим из 0,45 вес.% Pd, 4,5 вес.% V₂O₅ на TiO₂. Эффективность удаления NOx измерили и сравнили с эффективностью удаления NOx такого же катализатора СКВ, но который не был покрыт окислительным катализатором. Результаты и условия теста приведены в Таблице 1 ниже:

15 **Таблица 1**

	DeNOx, %	DeCO, %	Проскок NH ₃ , частей на миллион по объему
СКВ	93,5	0	5,7
Окисление + СКВ	92,9	97,8	4,4

DeNOx - азотоочистка

DeCO – удалениеmonoоксида углерода

Условия испытаний

25 Состав газа на входе: 50 частей на миллион по объему (ч.н.м. / об) NOx, 55 ч.н.м. об. NH₃, 100 ч.н.м. об. CO, 15% об. O₂, 10% об. H₂O, баланс N₂.

Объемная скорость газа, NHSV=27000 ч⁻¹. Температура: 350°C.

Как видно из Таблицы 1, одинаковая (в пределах экспериментальной погрешности) 30 эффективность удаления оксидов азота была получена в обоих тестах.

(57) Формула изобретения

1. Способ снижения количества monoоксида углерода, летучих органических соединений и оксидов азота в дымовых или выхлопных газах, который включает в себя 35 следующие стадии:

введение аммиака и/или его предшественника в дымовые или выхлопные газы; конверсию предшественника, если таковой используется, в аммиак;

40 контактирование газа и аммиака при температуре до 350°C со слоистым катализатором, содержащим в направлении потока газа верхний первый слой катализатора с окислительным катализатором, состоящим из палладия, оксида ванадия и оксида титана, и нижележащий второй слой катализатора с катализатором NH₃-СКВ, который поддерживает полностью первый слой, и окисляющим по меньшей мере часть количества monoоксида углерода и летучих органических соединений в верхнем первом слое, не влияя на аммиак, который дополнительно содержится в газе, и 45 восстанавливющий количество оксидов азота в нижележащем втором слое катализатора посредством реакции с аммиаком.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что окислительный катализатор состоит из 0,45 вес. % палладия, 4,5 вес.% пентоксида ванадия и нанесен на подложку из оксида

титана.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что первый слой катализатора имеет толщину слоя от 10 до 200 микрон.

4. Способ по п. 1, отличающийся тем, что первый слой катализатора имеет толщину слоя от 10 до 50 микрон.

5. Способ по п. 1, отличающийся тем, что катализатор СКВ- NH_3 во втором слое катализатора содержит оксиды вольфрама, молибдена, ванадия и титана.

6. Способ по любому из пп. 1-5, отличающийся тем, что дымовые или выхлопные газы дополнительно обрабатываются с помощью обычного неслоистого катализатора СКВ либо выше, либо ниже по потоку слоистого катализатора.

10 7. Катализатор для одновременного окисления монооксида углерода и летучих органических соединений и селективного восстановления оксидов азота посредством реакции с аммиаком, при этом катализатор содержит первый слой окислительного катализатора, состоящего из палладия, оксидов ванадия и оксидов титана, и ниже по 15 потоку второй слой катализатора СКВ- NH_3 , полностью поддерживающий первый слой.

8. Катализатор по п. 7, отличающийся тем, что окислительный катализатор состоит из 0,45 вес.% палладия, 4,5 вес.% пентоксида ванадия и нанесен на подложку из оксида титана.

20 9. Катализатор по п. 7, отличающийся тем, что первый слой катализатора имеет толщину слоя от 10 до 200 микрон.

10. Катализатор по п. 7, отличающийся тем, что первый слой катализатора имеет толщину слоя от 10 до 50 микрон.

25 11. Катализатор по любому из пп. 7-10, отличающийся тем, что катализатор СКВ- NH_3 во втором слое катализатора содержит оксиды вольфрама, молибдена, ванадия и титана.

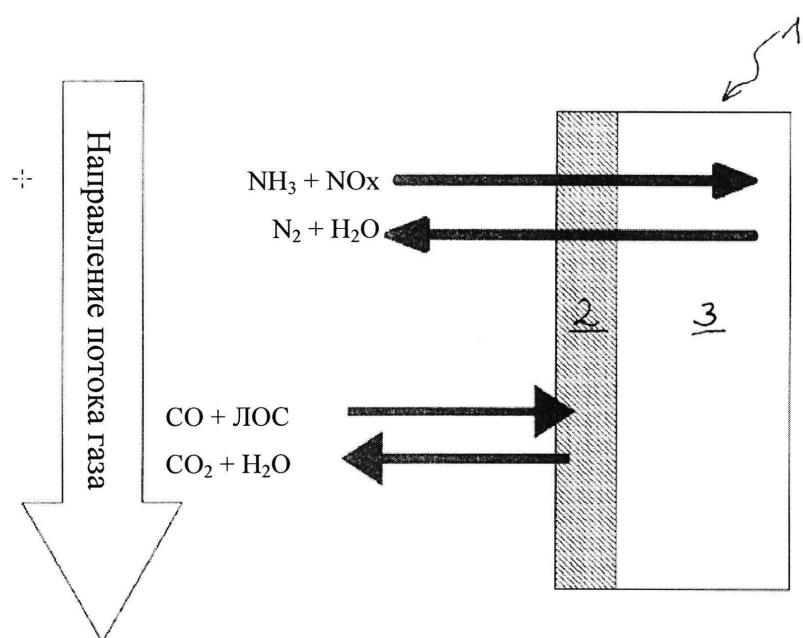
30

35

40

45

1



Фигура 1