PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(19) ČESKÁ REPUBLIKA

ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **10.05.2005**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **13.12.2006**

(Věstník č. 12/2006)

(21) Číslo dokumentu:

2005-296

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

B01D 53/94	(2006.01)
B01D 53/92	(2006.01)
B01D 53/56	(2006.01)
B01D 53/34	(2006.01)

(71) Přihlašovatel:

Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského Akademie věd ČR, Praha, CZ

(72) Původce:

Sazama Petr, Pardubice, CZ
Wichterlová Blanka, Praha, CZ
Čapek Libor, Pardubice, CZ
Sobalík Zdeněk, Praha, CZ

(54) Název přihlášky vynálezu:

Způsob katalytické redukce oxidů dusíku s použitím směsí uhlovodíků a peroxidu vodíku

(57) Anotace:

Dávkováním peroxidu vodíku a nebo peroxidu vodíku a uhlovodíku do exhalátů obsahujících oxidy dusíku, které jsou vedeny přes katalyzátor na bázi stříbra za teploty 150 až 550°C, jsou efektivně odstraněny oxidy dusíku jejich redukcí na dusík. Metoda je určena pro odstranění oxidů dusíku z exhalátů s oxidační atmosférou. Zvláště vysokého stupně redukce oxidů dusíku na dusík je dosaženo použitím katalyzátoru stříbra naneseného na alumině nebo stříbra v zeolitu ZSM-5 při teplotách 200 až 400°C. Způsob je vhodný k odstranění oxidů dusíku obsažených v exhalátech s oxidační atmosférou pocházejících z mobilních i stacionárních zdrojů.

CZ 2005 - 296 A3

10.05.05

2005-296

Název vynálezu:

Způsob

~~Proces~~ katalytické redukce oxidů dusíku s použitím směsi uhlovodíků a peroxidu vodíku

Oblast techniky:

Vynález řeší odstranění oxidů dusíku z exhalátů spalovacích a technologických procesů pomocí katalytického procesu. Vynález řeší redukci oxidů dusíku uhlovodíky nebo uhlovodíkovými deriváty na dusík za přídavku peroxidu vodíku na stříbrném katalyzátoru v exhalátech obsahujících kyslík.

Dosavadní stav techniky:

Emise oxidů dusíku (NOx), tj. NO, NO_2, N_2O_3, N_2O_4, jako vedlejších produktů spalování tzv. chudých palivových směsí nebo z chemických výrob jsou vážným ekologickým problémem. Třícestný katalyzátor na bázi Pt, Rh na alumině řešící otázku emisí oxidů dusíku z exhalátů se stechiometrickou atmosférou CO a NO, např. benzínových motorů, je však zcela neaktivní pro redukci oxidů dusíku obsažených v exhalátech obsahujících kyslík, tzn. např. z exhalátů z dieselových motorů. Odstranění oxidů dusíku ze stacionárních zdrojů exhalátů obsahujících kyslík řeší technologie selektivní katalytické redukce oxidů dusíku amoniakem (WO 2005021939). Nicméně aplikace této technologie je spojena s náročným procesem dávkování, skladování a kontroly emisí amoniaku. Svou podstatou je selektivní katalytická redukce oxidů dusíku amoniakem vhodná pouze pro stacionární zdroje exhalátů. Amoniak může být v selektivní katalytické redukci oxidů dusíku nahrazen snadněji dávkovanou a skladovanou močovinou (US 2002025905). Proces je však spojen s nebezpečím emise toxických produktů rozkladu močoviny, např. amoniaku. Z tohoto důvodu US Environmental Protection Agency v roce 2002 nepovolila použití této technologie pro mobilní zdroje NOx.

Slibnou cestou jak eliminovat oxidy dusíku z exhalátů obsahujících kyslík, tj. zejména z exhalátů dieselových motorů, je selektivní katalytická redukce oxidů dusíku uhlovodíky (CH-

E

10.05.05

SCR-NOx). V CH-SCR-NOx procesu je do proudu exhalátů, obsahujících oxidy dusíku, kyslík a případně nezreagované uhlovodíky a jejich deriváty z paliva, dávkováno redukční činidlo – uhlovodíky nebo jejich deriváty nebo přímo palivo. Proud plynů je veden přes katalytické lože, na kterém dochází k redukci oxidů dusíku na dusík. Nicméně dosud známé katalyzátory pro tento proces se vyznačují nízkou aktivitou a to zejména za teplot do 350°C nebo nedostatečnou stabilitou konverze NOx za vyšších teplot v důsledku vysoké koncentrace vodní páry v exhalátech. Katalyzátory vykazující určitou aktivitu při nižších teplotách jsou vhodné jen pro velmi úzké rozmezí teplot. Aktivita vybraných katalyzátorů pro selektivní katalytickou redukci NOx je souhrnně uvedena v Applied Catalysis B: Environmental 13 (1997) 1-25, Applied Catalysis B: Environmental 39 (2002) 283–303, a problematika vývoje kontroly emisí z mobilních zdrojů je shrnuta v Topics in Catalysis 28 (2004) 1-199.

Mezi katalyzátory s nejvyšší aktivitou a stabilitou se řadí katalyzátory na bázi stříbra, zejména stříbro nanesené na alumině (Appl. Catal. B: Environmental 2 (1993) 199-205) nebo stříbro lokalizované v zeolitech (Appl. Catal. B: Environmental 51 (2004) 171–181). Katalyzátory na bázi Ag/alumina vykazují vysokou aktivitu při teplotách nad cca 350°C avšak při nižších teplotách je aktivita těchto katalyzátorů zcela nedostatečná pro praktické použití.

Pro zvýšení konverze oxidů dusíku na dusík za teplot do 350°C v CH-SCR-NOx byl navržen proces, u kterého do proudu exhalátů je vedle uhlovodíku dávkován vodík (US 5921076). Vodík přidávaný do exhalátů zároveň s uhlovodíky zvyšuje účinnost redukce oxidů dusíku na dusík. Proces je však komplikován nutností dávkování, skladování nebo produkcí vodíku v místě použití. Jiným procesem snížení obsahu oxidů dusíku v exhalátech je katalytická nebo nekatalytická oxidace oxidu dusnatého na oxid dusičitý pomocí katalyzátoru nebo pomocí oxidačního činidla. Oxid dusičitý je poté vypírán vodou nebo vodnými roztoky alkálií. Pro zvýšení rychlosti oxidace oxidu dusnatého je použit peroxid vodíku (US 6793903). Účinnost procesů odstraňujících NO z exhalátů jejich oxidací a následnou absorpcí ve vodě nebo v alkalických roztocích není vysoká, navíc tyto procesy vyžadují složitá zařízení a nemohou být realizovány v mobilních zdrojích exhalátů.

10.05.05

Podstata vynálezu

Do proudu exhalátů obsahujících oxidy dusíku, kyslík, vodní páru a další plyny ze spalovacích nebo technologických procesů se dávkuje peroxid vodíku a pokud nejsou v exhalátech obsaženy uhlovodíky nebo jejich deriváty nebo je obsah uhlovodíků nebo jejich derivátů nedostatečný se současně dávkuje s peroxidem vodíku uhlovodík nebo jeho deriváty. Tato plynná směs se vede přes katalyzátor na bázi stříbra. Katalytickou redukcí NOx uhlovodíky nebo jejich deriváty na stříbrném katalyzátoru dochází k redukci obsažených oxidů dusíku na dusík. Tato redukce je významně urychlována přítomností peroxidu vodíku.

Katalyzátor na bázi stříbra může být v reaktorovém prostoru uložen ve formě katalytického lože, nanesen na monolitu nebo může být v jiné formě, např. ve formě extrudátů.

Účinnost katalyzátoru v redukci NOx na dusík závisí na obsahu stříbra a jeho vysoké disperzi v katalyzátoru a na druhu nosiče stříbra použitého v stříbrném katalyzátoru. Vysokých konverzí je dosahováno zejména s použitím stříbra naneseného na alumině a stříbra lokalizovaného v zeolitech.

Katalytický proces dle tohoto vynálezu může být použit pro selektivní katalytickou redukci oxidů dusíku obsažených v exhalátech z rozličných zdrojů, v exhalátech dieselových spalovacích motorů, chemických technologických procesů atp.

10.05.05

Konkrétní příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Do proudu syntetických exhalátů o složení 6% O_2, 960 ppm NO, 40 ppm NO_2, 350 ppm CO, 10% CO_2, 12% H_2O a 71.865% helia a teplotě 200-400°C je přiváděn proud plynného dekanu a peroxidu vodíku v takovém množství, že koncentrace dekanu v proudu syntetických exhalátů je 600 ppm a koncentrace peroxidu vodíku je 2000 ppm. Peroxid vodíku je dávkován lineárním dávkovačem s použitím 30% roztoku peroxidu vodíku ve vodě. Takto získaná směs o průtoku 150 ml za minutu je přiváděna do reaktoru s katalytickým ložem obsahujícím stříbro nanesené na γ-alumině s obsahem 2% stříbra v katalyzátoru. Katalyzátor je předem kalcinován při teplotě 450°C po dobu 1 hodiny v proudu kyslíku. Hmotnost katalyzátoru je 105 mg a prostorová rychlost 60 000 h^{-1}. Provedení je znázorněno na schématu 1. Konverze oxidů dusíku na dusík a konverze dekanu v závislosti na teplotě je znázorněna v grafu 1. V grafu jsou pro srovnání uvedeny i konverze oxidu dusíku a dekanu bez použití peroxidu vodíku. Při teplotě 250 °C při použití koncentrace 600 ppm dekanu dosahovala konverze NOx na dusík 8 %, zatímco přídavek peroxidu vodíku (2000 ppm) zvýšil tuto konversi na 30 %.

Příklad 2

Do proudu exhalátů o složení 6% O_2, 950 ppm NO, 45 ppm NO_2, 545 ppm dieselového paliva, 350 ppm CO, 10% CO_2, 12% H_2O a zbytek helium, a teplotě 200-400°C je přiváděn proud peroxidu vodíku v takovém množství, že koncentrace peroxidu vodíku v proudu syntetických exhalátů je 2000 ppm. Takto získaná směs o průtoku 150 ml za minutu je přiváděna do reaktoru s katalytickým ložem obsahujícím stříbro nanesené na γ-alumině s obsahem 2% stříbra v katalyzátoru. Katalyzátor je předem kalcinován při teplotě 450°C po dobu 1 hodiny v proudu kyslíku. Hmotnost katalyzátoru je 105 mg a prostorová rychlost 60 000 h^{-1}. Provedení je znázorněno na schématu 2. Konverze oxidů dusíku na dusík v závislosti na teplotě je znázorněna v grafu 2. V grafu jsou pro srovnání uvedeny i konverze oxidu dusíku bez použití peroxidu vodíku. Přídavek peroxidu vodíku za podmínek uvedených v příkladu 2 zvýšuje při teplotě 275°C konversi NOx na dusík z 24 % na 56%.

10.05.05

Příklad 3

Do proudu syntetických exhalátů o složení 6% O_2, 960 ppm NO, 40 ppm NO_2, 350 ppm CO, 10% CO_2, 12% H_2O a zbytek helia, a teplotě 200-400°C je přiváděn proud plynného dekanu a peroxidu vodíku v takovém množství, že koncentrace dekanu v proudu syntetických exhalátů je 600 ppm a koncentrace peroxidu vodíku je 2000 ppm. Peroxid vodíku je dávkován lineárním dávkovačem s použitím 30% roztoku peroxidu vodíku ve vodě. Takto získaná směs o průtoku 150 ml za minutu je přiváděna do reaktoru s katalytickým ložem obsahujícím stříbro na γ-alumině s obsahem 2% stříbra v katalyzátoru. Katalyzátor je předem kalcinován při teplotě 450°C po dobu 1 hodiny v proudu kyslíku. Hmotnost katalyzátoru je 105 mg, prostorová rychlost 60 000 h^{-1}. Při teplotě 299°C dosahuje konverse NOx na dusík 70 %. Po přerušení přívodu peroxidu vodíku konverse NOx na dusík poklesla na 42 %. Provedení je znázorněno na schématu 3. Konverze oxidů dusíku na dusík v závislosti na teplotě je znázorněna v grafu 3.

Příklad 4

Do proudu exhalátů o složení 6% O_2, 960 ppm NO, 40 ppm NO_2, 489 ppm dieselového paliva, 350 ppm CO, 10% CO_2, 12% H_2O a zbytek helium, a teplotě 100-550°C je přiváděn proud peroxidu vodíku v takovém množství, že koncentrace peroxidu vodíku v proudu syntetických exhalátů je 2000 ppm. Takto získaná směs o průtoku 1000 ml za minutu je přiváděna do reaktoru s monolitem, na kterém je nanesen katalyzátor na bázi stříbra stříbro na γ-alumině s obsahem 2% stříbra v katalyzátoru. Monolit s naneseným katalyzátorem je předem kalcinován při teplotě 450°C po dobu 1 hodiny v proudu kyslíku. Hmotnost katalyzátoru naneseného na monolit je 815 mg. Provedení je znázorněno na schématu 2. Konverze oxidů dusíku na dusík při teplotě 350-360°C dosahuje 90%; závislost na teplotě je znázorněna v grafu 4.

Příklad 5

Do proudu exhalátů o složení 6% O_2, 760 ppm NO, 80 ppm NO_2, 512 ppm dieselového paliva, 350 ppm CO, 10% CO_2, 12% H_2O a teplotě 262°C je přiváděn proud peroxidu vodíku v takovém množství, že koncentrace peroxidu vodíku v proudu syntetických exhalátů je 1000, 2000 nebo

10.05.05

4000 ppm. Takto získané plynné směsi o průtoku 1000 ml za minutu jsou přiváděny do reaktoru s monolitem na kterém je nanesenokatalyzátor na bázi stříbra stříbro na γ-alumině s obsahem 2% stříbra v katalyzátoru. Monolit s naneseným katalyzátorem je předem kalcinován při teplotě 450°C po dobu 1 hodiny v proudu kyslíku. Hmotnost katalyzátoru naneseného na monolit je 815 mg. Provedení je znázorněno na schématu 2. Konverze oxidů dusíku na dusík v závislosti na koncentraci peroxidu vodíku je uvedena v tabulce 1.

Příklad 6

Do proudu syntetických exhalátů o složení 6% O_2, 825 ppm NO, 65 ppm NO_2, 350 ppm CO, 10% CO_2, 12% H_2O a zbyek helia, a teplotě 200-450°C jsou přiváděny proudy plynného dekanu a peroxidu vodíku v takovém množství, že koncentrace dekanu v proudu syntetických exhalátů je 450 ppm a koncentrace peroxidu vodíku je 2000 ppm. Peroxid vodíku je dávkován lineárním dávkovačem s použitím 30% roztoku peroxidu vodíku ve vodě. Takto získaná směs o průtoku 150 ml za minutu je přiváděna do reaktoru s katalytickým ložem obsahujícím stříbro na zeolitu ZSM-5 s molárním poměrem Si/Al = 15 s obsahem 6 % stříbra v katalyzátoru. Hmotnost katalyzátoru je 120 mg. Provedení je znázorněno na schématu 1. Konverze oxidů dusíku na dusík při teplotě 275 °C stoupla z 12 % na 32 % po přidání peroxidu vodíku; závislost na teplotě je znázorněna v grafu 5.

10.05.05

Tabulka 1.

Závislost konverse NOx na dusík na koncentraci přidaného peroxidu vodíku podle Příkladu 5.

Koncentrace H_2O_2 (ppm)	Konverze NOx na dusík (%)
1000	54
2000	59
4000	67

10.05.05

2005-296

Patentové nároky

1. Způsob úpravy exhalátů, **vyznačující se tím**, že oxidy dusíku obsažené v exhalátech s oxidační atmosférou jsou redukovány na dusík katalytickou redukcí uhlovodíky nebo jejich deriváty za přídavku peroxidu vodíku vedených přes katalyzátor na bázi stříbra za teploty 150 až 550°C.
2. Způsob dle předchozího nároku, **vyznačující se tím,** že do exhalátů je dávkován pouze peroxid vodíku, pokud jsou uhlovodíky nebo jejich deriváty přítomny v exhalátech v dostatečné koncentraci, nebo je do exhalátů současně dávkován peroxid vodíku a uhlovodík nebo jeho derivát, pokud nejsou uhlovodíky nebo jejich deriváty přítomny v exhalátech v dostatečné koncentraci.
3. Způsob dle předchozích nároků, **vyznačující se tím,** že oxidy dusíku jsou NO, NO_2, N_2O nebo N_2O_5 nebo jejich libovolné směsi.
4. Způsob dle předchozích nároků, **vyznačující se tím,** že katalyzátor na bázi stříbra je stříbro na alumině kde obsah stříbra je 0.5 až 15 hmotnostních procent, s výhodou 1-3 hmotnostních procent.
5. Způsob dle nároků 1 až 3, **vyznačující se tím,** že katalyzátor na bázi stříbra je katalyzátor stříbro na zeolitu, kde obsah stříbra je 0.5 až 20 hmotnostních procent, s výhodou 5 až 10 hmotnostních procent.
6. Způsob dle nároku 5., **vyznačující se tím,** že zeolitem je zejména zeolit tvz. pentasilové struktury např. zeolit ZSM-5 s molárním poměrem Si/Al 10 až 50.
7. Způsob dle předchozích nároků, **vyznačující se tím,** že peroxid vodíku je roztok peroxidu vodíku ve vodě o koncentraci menší než 50% nebo roztok peroxidu vodíku a uhlovodíkového derivátu ve vodě.
8. Způsob dle předchozích nároků, **vyznačující se tím,** že uhlovodík nebo jeho derivát je dieselové palivo, bio-dieselové palivo, benzín, olej, petrolej, alkan, alken, aromatický uhlovodík, alkohol, ether, aldehyd, keton nebo jejich libovolné směsi.
9. Způsob dle předchozích nároků, **vyznačující se tím,** že teplota exhalátů je sledována a přívod peroxidu vodíku je ukončen nebo započat při dosažení určité teploty.

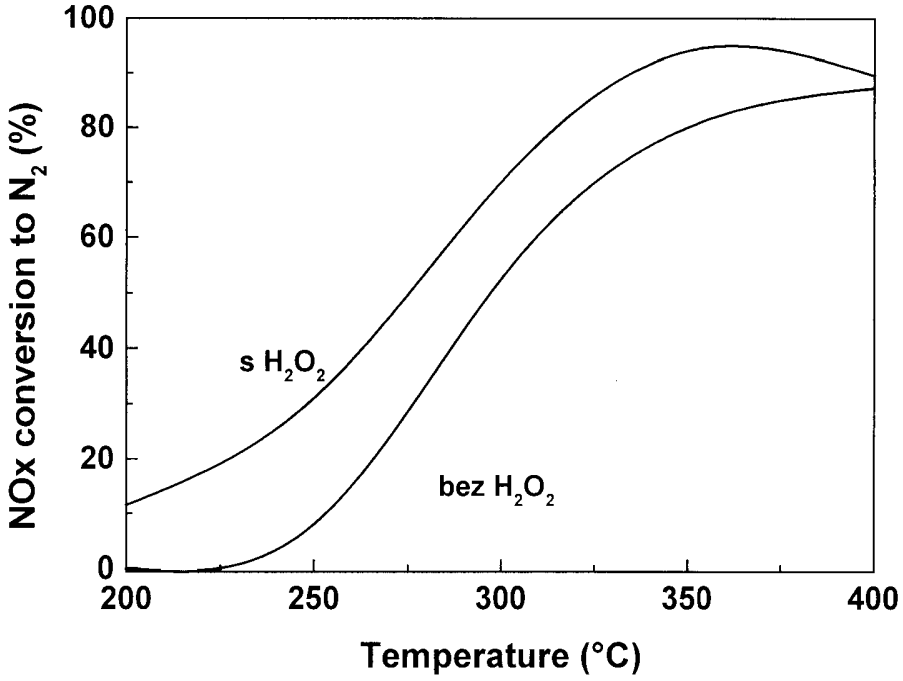
10.05.05

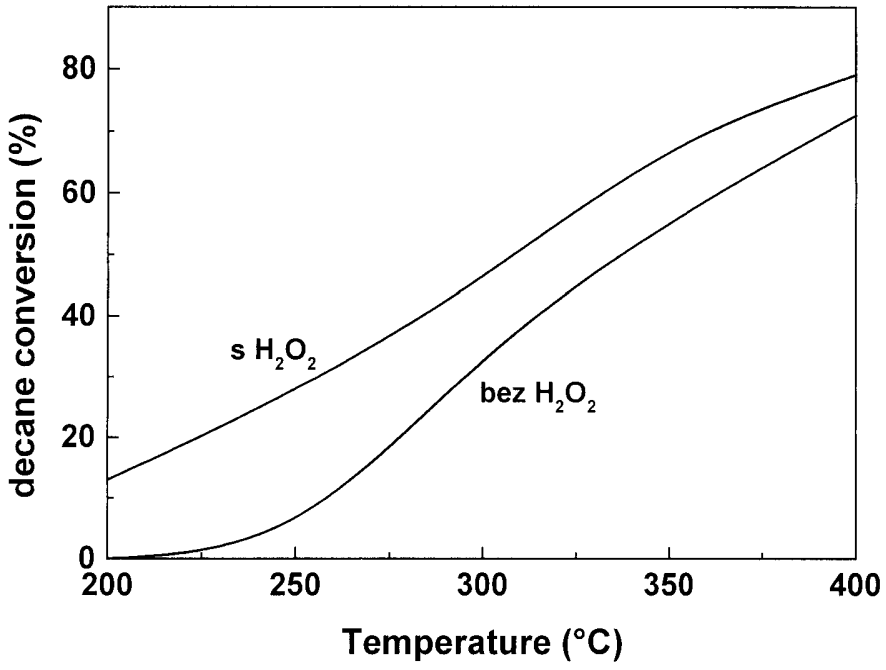
Obrázky

~~Grafická znázornění~~

2005-296

Graf 1.

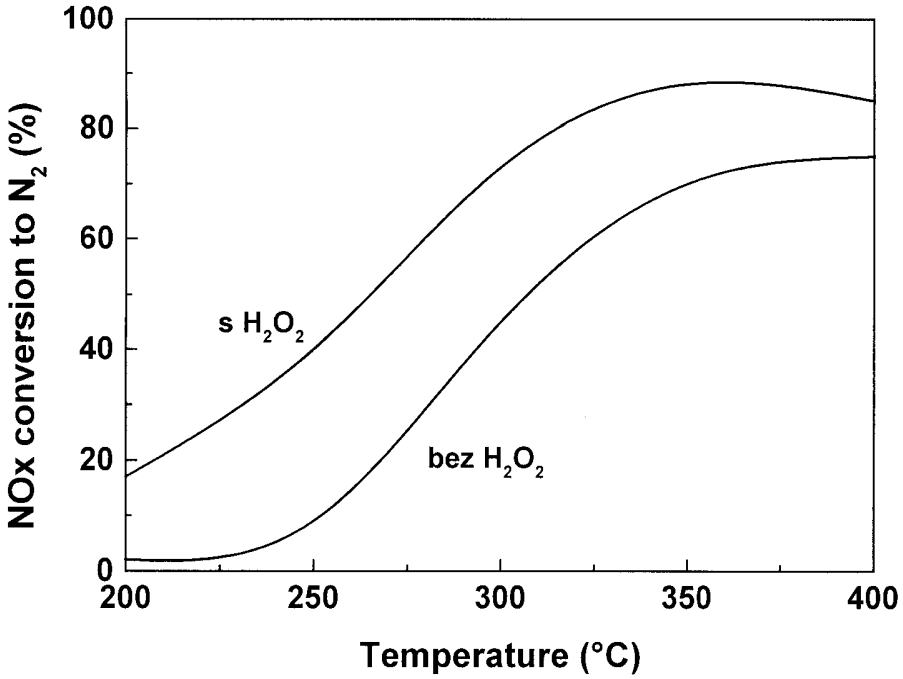




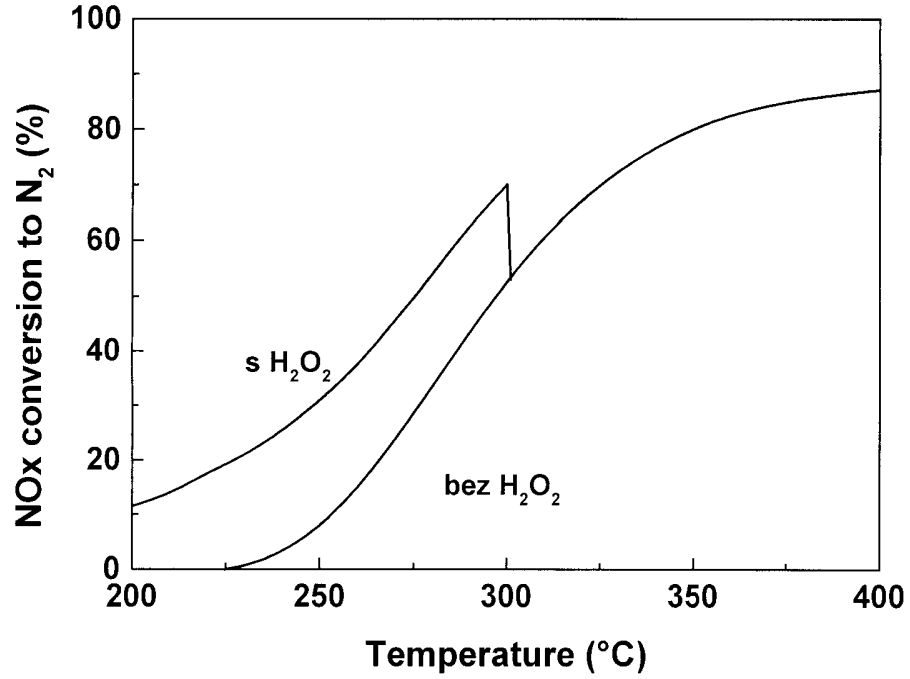
10.05.05

2005-296

Graf 2.

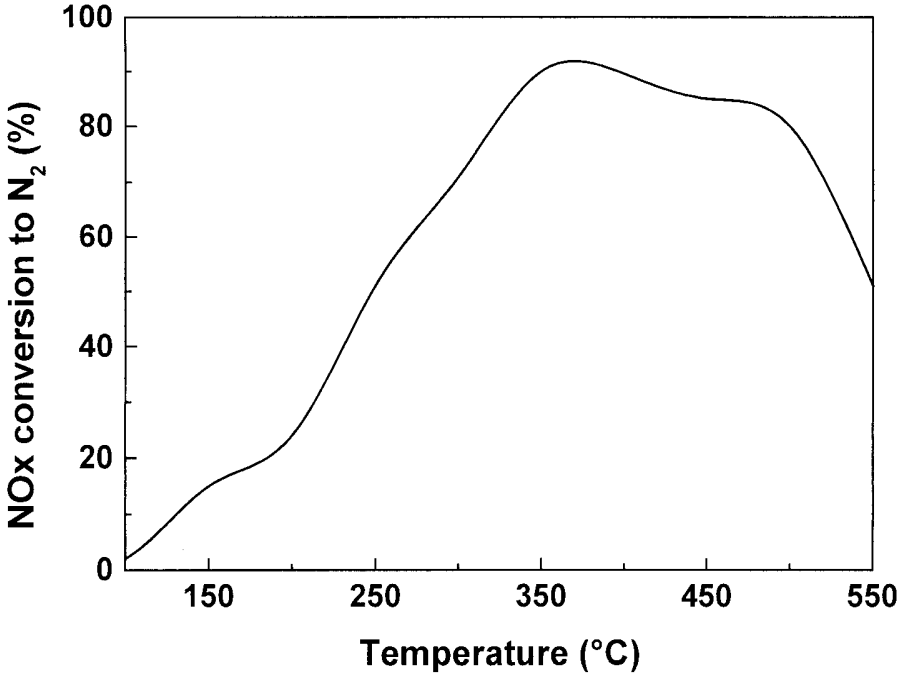


Graf 3.



10.05.05
2005-296

Graf 4.



Graf 5.

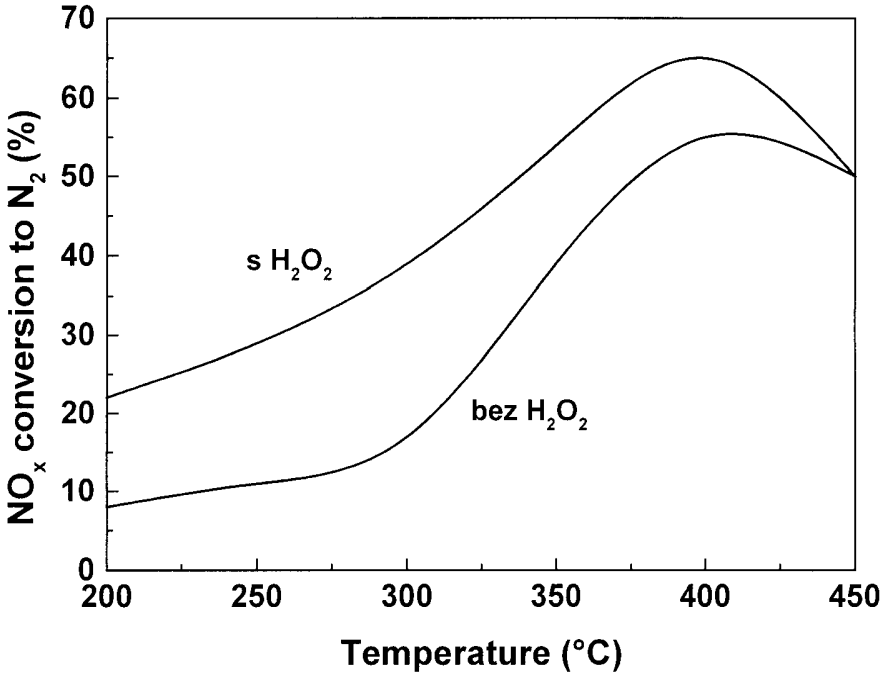


Schéma 1

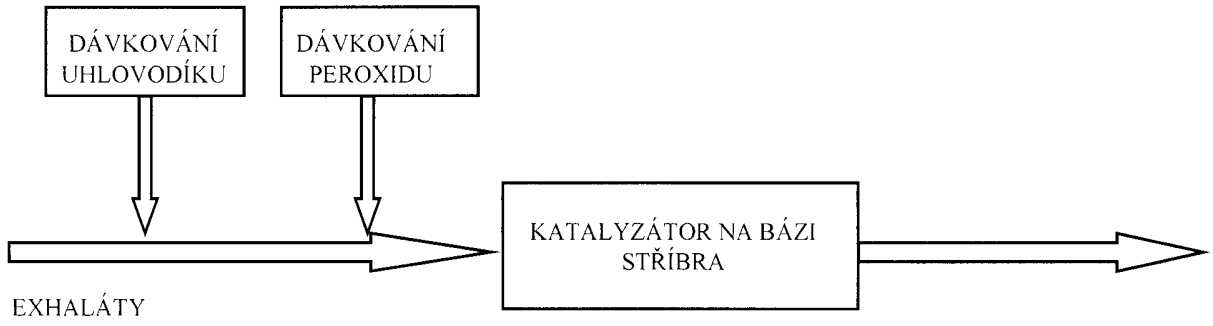
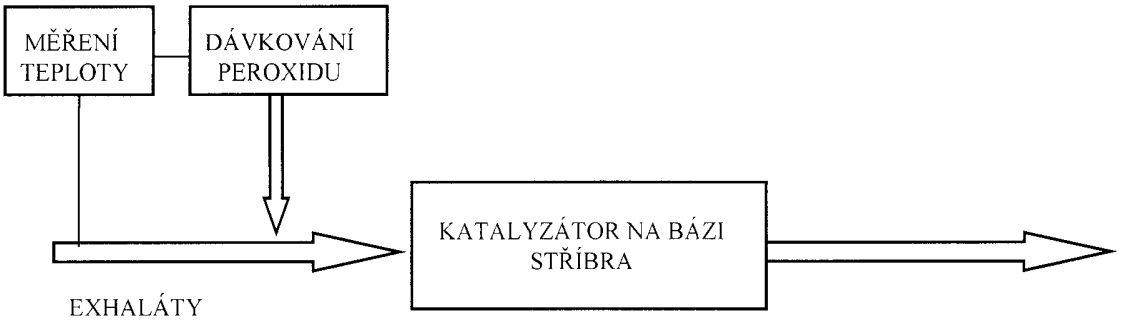


Schéma 2

Schéma 3

2005-296