

(12) BREVET D'INVENTION

- (11) N° de publication : **MA 63494 A1**
- (51) Cl. internationale : **B01D 53/86; B01J 29/072; C01B 21/26; C01B 21/28; C01B 21/26**
- (43) Date de publication : **29.02.2024**
-
- (21) N° Dépôt : **63494**
- (22) Date de Dépôt : **25.05.2022**
- (30) Données de Priorité : **28.05.2021 EP 21176479.0**
- (86) Données relatives à la demande internationale selon le PCT: **PCT/EP2022/064171 25.05.2022**
- (71) Demandeur(s) : **CASALE SA, Via Pobobelli 6, 6900 Lugano (CH)**
- (72) Inventeur(s) : **PANZERI, Nicola ; OSTUNI, Raffaele ; BIASI, Pierdomenico ; GARBUJO, Alberto ; OLDANI, Fabio ; BIALKOWSKI, Michal Tadeusz**
- (74) Mandataire : **SABA & CO. TMP**
-
- (54) Titre : **MÉTHODE DE PRODUCTION D'ACIDE NITRIQUE DOTÉE D'UN TRAITEMENT DE RÉDUCTION SECONDAIRE.**
- (57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de synthèse d'acide nitrique (100) comprenant les étapes de traitement d'ammoniac (1) en présence d'oxygène (2) ou d'air à une étape d'oxydation catalytique (3) pour produire un gaz brûlé (4), soumission du gaz brûlé (4) à une étape de décomposition catalytique (5) pour produire un flux de gaz appauvri en N₂O (6), soumission du flux de gaz appauvri en N₂O (6) à une étape de refroidissement (9) pour produire un flux refroidi (11) et soumission dudit flux refroidi (11) à une étape d'absorption (23) en présence d'eau (50) pour produire un acide nitrique (12) et un gaz résiduaire (13) retenant des NO_x ; l'étape de décomposition catalytique (5) est réalisée à une température comprise entre 450°C et 700°C sur un ou plusieurs catalyseurs à base de zéolites de fer déposés, revêtus ou co-extrudés sur un support de catalyseur pourvu de canaux perméables aux gaz.

الملخص

يتعلق الاختراع الحالي بعملية تخليق حمض نيتريك (100) تتضمن خطوات معالجة أمونيا (1) في وجود أكسجين (2) أو الهواء إلى خطوة الأكسدة الحفزية (3) لإعطاء غاز محترق (4)، التي تخضع الغاز المحترق (4) إلى خطوة تحلل حفزي (5) لإعطاء تيار غاز مستنفد بـ N_2O (6)، التي تخضع تيار الغاز المستنفد بـ N_2O (6) إلى خطوة التبريد (9) لإعطاء تيار مبرد (11) والتي تخضع التيار المبرد (11) المذكور إلى خطوة امتصاص (23) في وجود الماء (50) لإعطاء حمض نيتريك (12) والغاز المتخلف (13) الذي يتضمن NO_x ؛ يتم تنفيذ خطوة التحلل الحفزي (5) بدرجة حرارة بين $450^\circ C$ و $700^\circ C$ على واحد أو أكثر من محفز زيوليت الحديد المرسب، المطلي، أو الذي تم بثقه بشكل مشترك على دعامة المحفز المزودة بالقنوات النافذة للغاز.

10

15

الوصف الكامل

المجال التقني

يتعلق الاختراع بمجال إنتاج حمض نيتريك. بالمزيد من التفاصيل، يكشف الاختراع عن عملية تخليق حمض نيتريك تتضمن معالجة إخماد ثانوية لـ N_2O محسنة. يتعلق الاختراع أيضا بمحطة تخليق حمض نيتريك وفقا للعملية.

5

الفن السابق

تتضمن عملية إنتاج حمض نيتريك، على مقياس صناعي، الأكسدة الحفزية للأمونيا على محفز بلاتين-روديوم (Rh-Pt) لإعطاء غاز محترق الذي يتضمن أول أكسيد النيتروجين NO الأساسي والذي تتم أكسدته على مدار العملية إلى ثاني أكسيد النيتروجين NO_2 . يتم تخليق حمض نيتريك بعد ذلك بواسطة ملامسة NO_2 مع الماء في برج امتصاص. يمكن العثور على مقدمة للإجراء لإنتاج حمض نيتريك والعديد من الصور المختلفة للعملية في Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A 17.

10

لن تكون الأكسدة الحفزية للأمونيا انتقائية بنسبة 100% تجاه تكوين NO ولكن هناك نسبة معينة من N_2O و N_2 موجودة في الغاز المحترق. لسوء الحظ، لا يتم امتصاص N_2O المكون في الماء عند تغذية غاز العملية إلى برج الامتصاص وبعد ذلك، تدخل إلى الغاز المتخلف الذي تم إنتاجه بشكل مشترك بالإضافة إلى حمض نيتريك في برج الامتصاص. يتضمن الغاز المتخلف أيضا NO_x غير مغلف (مثلا NO و NO_2).

15

ستكون NO_x و N_2O عبارة عن ملوثات أخرى معروفة وتخضع الانبعاثات ذات الصلة إلى اللوائح البيئية الصارمة. بشكل مثالي، يجب أن يكون تركيز NO_x و N_2O المحتجز في الغاز المتخلف أقل بشكل كبير من 100 جزء بالمليون قبل أن تكون قابلة للتفريغ في الجو.

بالتالي يكون من المجدي اقتصاديا إزالة المركبات المذكورة أعلاه وصولا إلى التركيز المنخفض. بالتالي، هناك حافز قوي إلى تطوير عملية موفرة لإزالة NO_x و N_2O من الغاز المتخلف لعملية إنتاج حمض نيتريك.

يشير الرمز NO_x إلى ما يسمى بأكاسيد النيتروجين، تحديدا أول أكسيد النيتروجين NO ، ثاني أكسيد النيتروجين NO_2 وبشكل محتمل داي نيتروجين تetroksid N_2O_4 . تسمى المرحلة أو خطوة العملية لتحلل محتوى N_2O في غاز مسمى بـ deN_2O ومرحلة أو خطوة عملية لاختزال محتوى NO_x المسمى بـ $deNO_x$.

10

في مجال عملية إنتاج حمض نيتريك، يسمى إخماد N_2O و/أو NO_x من المرحلة الأولى إلى الرابعة من معالجة حمض النيتريك. يسمى إخماد N_2O و NO_x من الغاز المتخلف لمرحلة الامتصاص وقبل وسيلة تمديد الغاز المتخلف بالإخماد الرباعي.

لا يلعب N_2O دورا في تكوين حمض نيتريك و، بالتالي، يمكن إزالتها أيضا في خطوات العملية السابقة. إزالة N_2O من الغاز المحترق بعد أكسدة الأمونيا وقبل نقل مرحلة الامتصاص إلى الإخماد الثانوي، بينما تهدف التدابير إلى تجنب تكون N_2O أثناء أكسدة الأمونيا والتي تسمى بالإخماد الأولي. يعرف إخماد N_2O و/أو NO_x المنفذ بعد التمديد (أي بعد جهاز التمديد) بالإخماد الرباعي.

15

هناك العديد من الطرق المحتملة لتجنب انبعاث N_2O و NO_x في محطات حمض نيتريك والمعروفة للخبير في المجال. هناك توليفة من عمليات معالجة الإخماد الثانوية والثلاثية لإزالة NO_x و N_2O والتي يتم اعتبارها كتقنية تنافسية تهدف إلى القيم بذلك.

بشكل مثالي، تسمى العلاجات الثانوية لتحقيق درجة من إزالة N_2O بين 90% و 95%، بينما يتم اعتبارها عندما تكون المعالجات الثلاثية ضرورية لتحويل NO_x ولدفع إزالة N_2O أكثر للتوافق مع اللوائح البيئية.

لسوء الحظ، هذه التوليفة من عمليات معالجة الإخماد مكلفة بسبب الحاجة إلى أحجام كبيرة من المحفز لتنفيذ إزالة N_2O في معالجة الإخماد الثانوية وإزالة NO_x في المعالجة الثلاثية. بشكل إضافي، ستكون الأوعية الحفزية التي لها أبعاد مستديرة للحصول على هذا الحجم الكبير من المحفز. بالتالي، يحتمل توفير عملية تخليق حمض نيتريك ومحطة حيث يمكن تنفيذ إزالة NO_x و N_2O بطريقة أكثر توفيراً.

الكشف عن الاختراع

يهدف الاختراع إلى التغلب على عيوب الفن السابق.

يتمثل الجانب الأول من الاختراع الحالي في عملية لتحضير حمض نيتريك وفقاً لعنصر الحماية 1.

تتضمن العملية لتحضير حمض نيتريك خطوات التي تخضع أمونيا في وجود أكسجين أو الهواء إلى خطوة الأكسدة الحفزية لإعطاء غاز محترق، التي تخضع الغاز المحترق إلى خطوة تحلل حفزي لإعطاء تيار غاز مستنفذ بـ N_2O ، التي تخضع تيار الغاز المستنفذ بـ N_2O إلى خطوة التبريد لإعطاء تيار مبرد، التي تخضع التيار المبرد المذكور إلى خطوة امتصاص في وجود الماء لإعطاء حمض نيتريك والغاز المتخلف الذي يتضمن NO_x .

تتسم العملية بحقيقة تنفيذ خطوة التحلل الحفزي بدرجة حرارة بين 450°C و 700°C ويتم تنفيذ خطوة التحلل الحفزي على تجميعية حفزية تتضمن دعامة للمحفز، الدعامة مزودة بالقنوات النافذة للغاز، حيث يتم ترسيب أو طلاء أو بثق المحفز الذي يحتوي على واحد أو أكثر من زيوليت الحديد بشكل مشترك على الدعامة المذكورة.

5 يشير المصطلح زيوليت الحديد إلى زيوليت والذي تم تحميله مع الحديد بواسطة عملية مناسبة مثل استبدال الأيون. تتضمن العمليات المعروفة لذوي الخبرة في المجال تحميل الحديد من مركبات زيوليت. وفقا للاختراع تم توفير واحد أو أكثر من زيوليت الحديد على الدعامة المذكورة عبر الترسيب، الطلاء أو البثق المشترك. يمكن خلط وتوفير مركبات زيوليت الحديد المختلفة على الدعامة، أو توفيرها على الدعامة في خطوات مختلفة.

10 يتمثل جانب أول من الاختراع الحالي في محطة لتخليق حمض نيتريك مهياة لتنفيذ العملية وفقا لعنصر الحماية 1.

تتضمن المحطة لتخليق حمض نيتريك محرقة أمونيا للأكسدة الحفزية لـ NH_3 بواسطة أكسجين لإعطاء غاز محترق، طبقة تفاعلية حفزية لتحلل N_2O مجهز بعد محرقة الأمونيا مهياة لإعطاء تيار غاز مستنفد بـ N_2O ، حيث يتم تنفيذ خطوة التحلل الحفزي لـ N_2O على تجميعية حفزية تتضمن دعامة مزودة بالقنوات النافذة للغاز حيث يتم ترسيب أو طلاء أو بثق المحفز الذي يحتوي على واحد أو أكثر من مركبات زيوليت الحديد بشكل مشترك على الدعامة المذكورة.

تتضمن المحطة أيضا قطاع تبريد مجهز بعد الطبقة التفاعلية الحفزية المذكورة، برج امتصاص مجهز بعد قطاع التبريد لتفاعل NO_x مع وسط امتصاص لإعطاء حمض نيتريك والغاز المتخلف، خط تدفق غاز يوصل محرقة الأمونيا بالطبقة التفاعلية الحفزية المذكورة وخط تدفق غاز يوصل الطبقة التفاعلية الحفزية المذكورة بقطاع التبريد.

يتمثل جانب آخر من الاختراع الحالي في تجميع حفزية وفقا لعناصر الحماية.

تتضمن التجميع الحفزية محفز مناسب لتحلل N2O ودعامة مناسبة للمحفز. الدعامة المذكورة عبارة

عن وحدة مونوليث أو بنية خلوية دورية الترتيب أو رغوة معدنية مفتوحة الخلية.

تتضمن الدعامة المذكورة مجموعة من القنوات النافذة للغاز حيث يتم ترسيب المحفز على سطح

5 القنوات النافذة للغاز المذكورة اختياريًا في وجود رابط.

بشكل مفيد، يمكن تشغيل خطوة التحلل الحفزي لـ N2O عند درجة حرارة أعلى من عملية التحلل

الحفزي لـ N2O التقليدية والتي تؤدي بالتالي إلى خواص حركية أسرع للتحلل وخفض في حجم المحفز

المطلوب.

بشكل أكثر فائدة، يمكن تحقيق فعالية إخماد N2O الفائقة (أكثر من 98%). بشكل إضافي، هناك

10 بالكاد حاجة إلى مفاعل موجود في موضع ثلاثي من المحطة لدفع عملية تحويل N2O.

دعامة المحفز عبارة عن وحدة مونوليث أو بنية خلوية دورية الترتيب أو رغوة معدنية مفتوحة الخلية

مزودة بالقنوات النافذة للغاز حيث يتم نقل المحفز على الجدران التي تقيد القنوات. بالتالي تتسم

المحفز بالمقاومة العالية للتثبيت في ظروف التشغيل وتخضع إلى انخفاضات منخفضة في الضغط والتي

تؤدي إلى توفير الطاقة.

15 يمكن أن تتضمن العملية أيضا خطوة الاختزال الحفزي لـ NOx (deNOx) المنفذة بعد برج

الامتصاص. تقوم خطوة الاختزال الحفزي هذه بإدخال المزايا الإضافية إلى العملية. تحديدا، لا

حاجة إلى خطوة deNOx لاستبعاد N2O المحتجز في الغاز المتخلف وبالتالي يمكن تنفيذ اختزال

NOx بدرجة حرارة أقل من عملية الإخماد الرباعي التقليدية.

بشكل إضافي، يمكن فحص الاختزال في انبعاثات NOx أثناء بدء تشغيل المحطة في ضوء درجة الحرارة الأقل المطلوبة لاستدامة الاختزال الحفزي وفي ضوء مكافئ نقل الحرارة الأعلى للتجميع الحفزية.

ينطبق الاختراع أيضا على إجراء تجديد، مثلا تجديد محطة حمض نيتريك. قد تكون هناك حاجة إلى تجديد محطة حمض نيتريك لتلبية التركيز المستهدف لـ NOx و N2O في الغاز المتخلف المفرغ إلى الجو.

وصف الاختراع

تبلغ فعالية إخماد N2O لخطوة التحلل الحفزي بشكل مفضل أكبر من 98%، بشكل أفضل أكبر من 99%، وحتى بشكل أفضل محتوى N2O في تيار الغاز المستنفذ الأقل من 15 جزء بالمليون.

دعامة المحفز بشكل مفضل عبارة عن كتلة متجانسة أو بنية خلوية دورية الترتيب أو رغوة معدنية مفتوحة الخلية.

وفقا لأحد النماذج المفضلة، تتضمن عملية تخليق حمض نيتريك أيضا خطوات التي تخضع الغاز المتخلف إلى خطوة تسخين متبوعة بواسطة خطوة الاختزال الحفزي لإزالة NOx في وجود عامل اختزال لإعطاء تيار غاز منقى.

بشكل مفضل، يتم تنفيذ خطوة الاختزال الحفزي المذكورة لإزالة NOx (المسماة أيضا بـ deNOx) على تجميع حفزية تتضمن دعامة متجانسة مزود بالقنوات النافذة للغاز حيث يتم ترسيب أو بثق المحفز الذي يشتمل على واحد أو أكثر من مركبات زيوليت بشكل مشترك على الدعامة المذكورة. بشكل مفضل، تقوم خطوة الاختزال الحفزي لإزالة NOx أيضا بإزالة N2O وفعالية إخماد N2O لخطوة الاختزال الحفزي المذكورة والتي لن تكون أكبر من 2%.

يمكن أن تتضمن مركبات زيوليت المستخدمة في الخطوة أعلاه لإزالة NOx مركبات زيوليت المحملة على الحديد و/أو مركبات زيوليت غير الحديد. يشير المصطلح زيوليت غير حديدي إلى زيوليت والذي لم يتم تحميله بالحديد. يمكن أن يحتوي الزيوليت غير الحديدي على بعض الحديد، على الرغم من أنها غير ناتجة عن عملية التحميل.

5 في بعض النماذج البديلة يمكن تنفيذ خطوة الاختزال الحفزي لإزالة NOx على محفز حبيبي.

بشكل مفضل، يتم تزويد الدعامة المتجانسة المستخدمة في خطوة deNOx بالقنوات الثانوية النافذة للغاز المهيأة لحقن عامل اختزال مثل الأمونيا داخل القنوات. بشكل مفضل، تتضمن القنوات الثانوية منطقة مقطعية عرضية مختزلة مقارنة بالقنوات.

بشكل مفضل، تبلغ درجة حرارة الغاز المتخلف بعد خطوة التسخين بين 300 °م و 650 °م.

10 وفقا لأحد النماذج المفضلة تحديدا على الاختراع الحالي، المحفز المستخدم من أجل خطوة الاختزال الحفزي NOx عبارة عن محفز فيريريت، بشكل مفضل محفز فيريريت غير حديدي.

بشكل مفضل، يتم استخدام الغاز المستنفد منه N2O لتسخين الغاز المتخلف مسبقا قبل التغذية إلى خطوة التبريد المذكورة.

يتم الحفاظ على خطوة التحلل الحفزي لـ N2O وخطوة الاختزال الحفزي NOx بواسطة التفاعلات

15 الكيماوية الطاردة للحرارة في طبيعتها. تعمل هذه التفاعلات عند المستويات الحرارية المختلفة يعمل تحلل N2O عند درجة حرارة أعلى من اختزال NOx، وفقا لنموذج بديل على الاختراع الحالي، يمكن تنفيذ خطوة التحلل الحفزي لـ N2O وخطوة التحويل الحفزي لـ NOx أنيا لتحقيق التكامل الحراري بين الخطوتين.

بالتالي، يتم تنفيذ تحلل N₂O واختزال NO_x في جهاز واحد حيث يتم نقل الحرارة الناشئة بواسطة خطوة التحلل الحفزي لـ N₂O إلى خطوة الاختزال الحفزي NO_x. بشكل مفيد، هناك حاجة إلى وحدة واحدة فقط لتنفيذ كل من اختزال NO_x وتحلل N₂O وبالتالي خفض في التكاليف الثابتة للمحطة.

5 بشكل مفضل يخضع تيار الغاز المنقى الخارج من خطوة deNO_x إلى مرحلة التمدد لاستخلاص الطاقة الميكانيكية. بعد التمدد، يمكن إخضاع تيار الغاز المنقى إلى خطوة استخلاص حراري أخرى قبل التهوية إلى الجو.

وفقا لأحد النماذج المفضلة تحديدا على الاختراع الحالي، عامل الاختزال المستخدم من أجل خطوة deNO_x عبارة عن أمونيا. يمكن خلط عامل الاختزال مع الغاز المتخلف في وحدة خلط وبعد ذلك إخضاعها إلى خطوة إزالة NO_x. بشكل بديل، يمكن حقن عامل الاختزال مباشرة إلى داخل قنوات الدعامة المتجانسة عبر القنوات الثانوية بحيث لا تكون هناك حاجة إلى جهاز خلط.

بشكل مفضل، العملية لتحضير حمض نيتريك عبارة عن عملية تخليق حمض نيتريك مزدوجة الضغط. وفقا للاختراع، يمكن أن تتضمن المحطة لتخليق حمض نيتريك طبقة تفاعلية حفزية للاختزال الحفزي لـ NO_x مجهز بعد برج الامتصاص وخط لتغذية عامل اختزال إلى الطبقة التفاعلية الحفزية المذكورة لاختزال NO_x.

15 يمكن أن تتضمن المحطة أيضا قطاع مبادل حراري متموضع بين الطبقة التفاعلية الحفزية لتحلل N₂O وقطاع التبريد، حيث تتم تهيئة قطاع المبادل الحراري لنقل الحرارة بشكل غير مباشر من تيار الغاز المستنفد بـ N₂O إلى الغاز المتخلف.

وفقا لنموذج بديل مفضل، يتم تضمين الطبقة التفاعلية الحفزية لتحلل N2O والطبقة التفاعلية الحفزية لاختزال NOx في قطاع فردي.

وفقا للاختراع، يتم تنفيذ خطوة التحلل الحفزي لـ N2O على محفز زيوليت الحديد. يمكن ترسيب المحفز على بنية الدعم التي تعمل كدعامة المحفز على سبيل المثال عبر عملية الطلاء بالغسل أو الذي تم بثقه بشكل مشترك مباشرة في البنية الحفزية. بشكل مفضل، البنية المذكورة عبارة عن كتلة متجانسة مزود بالقنوات النافذة للغاز. يتم تقييد القنوات بواسطة الجدران المشربة بالمحفز بحيث يتم التحلل الحفزي لـ N2O خلال القناة.

يتم تصميم محفز فيريريت الحديد لتعزيز أكسدة NO إلى NO2، بسبب الطبيعة الطاردة للحرارة للتفاعلات التي تتم تزيد درجة حرارة غازات التفاعل المارة خلال القنوات، بشكل مفيد يتم تكبير أداء محفز فيريريت الحديد ويمكن تنفيذ استخلاص الحرارة المحسن في سلسلة تبريد مجهزة بعد مفاعل deN2O. بشكل إضافي، بسبب التحويل العالي لـ NO إلى NO2، يتم دمج الامتصاص التالي لـ NO2 في الماء تجاه تخليق حمض نيتريك.

بشكل مفيد، حيث يتم تنفيذ التحلل الحفزي لـ N2O عند درجة حرارة أعلى من موضع تحلل N2O التقليدي عملية وبفضل حقيقة أن مساحة سطح المحفز المكشوفة لتدفق الغاز أكبر من المساحة النشطة حفزيا المتاحة في مفاعل ذو طبقة مغلقة، تحتاج قيمة السرعة الفراغية خلال الطبقة الحفزية المطلوبة للوصول إلى تحلل N2O إلى أن تكون أكبر.

السرعة الفراغية في خطوة التحلل الحفزي لـ N2O بشكل مفضل عبارة عن أكثر من 5000 س-1، بشكل مفضل أكثر من 10000 س-1، بشكل أفضل بين 15000 س-1 و 40000 س-1، على سبيل المثال 25000 س-1.

وفقا لأحد النماذج المفضلة تحديدا على الاختراع الحالي، يتم تنفيذ خطوة الاختزال الحفزي لـ NOx المحتجز في الغاز المتخلف الخارج من خطوة الامتزاز على محفز زيوليت deNOx. بشكل مفضل، محفز زيوليت عبارة عن محفز فيريريت، بشكل أفضل محفز فيريريت غير المحمل على الحديد المرسب على بنية الدعامة. تشكل بنية الدعامة المذكورة والمحفز ما يسمى بالتجميع الحفزية. بشكل مفضل بنية الدعامة عبارة عن مونوليث مزود بالقنوات النافذة للغاز.

5

في أحد النماذج المفضلة، يمكن تحقيق الإزالة المستهدفة لثاني أكسيد النيتروجين في خطوة التحلل الحفزي المنفذة بعد خطوة أكسدة أمونيا وقبل الامتصاص.

مع إزالة N2O قبل الامتصاص، لن تكون خطوة الاختزال الحفزي NOx مطلوبة لاستبعاد N2O، بالتالي يمكن استخدام محفز فيريريت غير المحمل على الحديد، حتى إذا كانت أقل نشاطا تجاه اختزال N2O. يمثل فيريريت غير المحمل على الحديد الاختيار المفضل لخطوة إزالة NOx في ضوء تكاليف التخليق المنخفضة مقارنة بمحفز فيريريت المحمل بالحديد. بشكل إضافي، وجد مقدم الطلب أن محفز فيريريت غير حديدي ومحفز فيريريت الحديد يتضمن نشاط deNOx مقارن.

10

تمثل ميزة أخرى إلى أن التحويل الحفزي يمكن تنفيذه بدرجة حرارة مثالية لإزالة NO و NO2، بحيث تكون درجة الحرارة أقل من درجة الحرارة المطلوبة لتحلل N2O. بالتالي يمكن تحسين استهلاك الطاقة في المحطة. بشكل إضافي، أثناء بدء تشغيل المحطة، يمكن الوصول إلى درجة حرارة التشغيل بشكل أسرع وبعد ذلك يتم خفض انبعاثات NOx بشكل كبير.

15

بشكل مفضل، تتسم التجميع الحفزية بنسبة فجوات لا تتضمن مسامية الدعامة، الأعلى من نسبة الفجوات بين الجسيم المتوقعة في مفاعلات الطبقة الحفزية المغلفة التقليدية. كلما زادت نسبة الفجوات كلما زادت المساحة المقطعية العرضية المتاحة لمرور الغاز التفاعلي، إلى مساحة نشطة حفزية بشكل أكبر بشكل ملائم للغاز وأخيرا انخفاض ضغط أقل في قناة البنية الحفزية.

20

هناك ميزة أخرى تتمثل في تلاشي قيود النقل الكتلي من طور الغاز إلى المواقع النشطة حفزياً ويمكن توقع الفعالية الحفزية الأعلى. حتى بشكل أكثر فائدة، مقارنة بمفاعلات الطبقة الحفزية المغلفة التقليدية، تكون هناك حاجة إلى حجم أقل من المحفز ويمكن استخدام مفاعل أكثر انضغاطاً.

بشكل مفضل، يتم خلط محفز زيوليت مع رابط بشكل مفضل رابط غير عضوي وبعد ذلك يتم تثبيته على الدعامة. بشكل مفيد، بسبب هذا التثبيت على البنية الحفزية، لا تخضع الطبقة الحفزية إلى الانكماش و/أو الاستقرار عند التلامس مع الغاز المتدفق وبالتالي تتم إتاحة التوزيع المتوقع والمتجانس لتدفق الغاز خلال التجميع الحفزية.

تتضمن الروابط غير العضوية المفضلة CeO_2 ، ZrO_2 ، SiO_2 ، Al_2O_3 والتركيز المفضل للرابط بين 10% بالوزن إلى 30% بالوزن.

هناك ميزة أخرى تتمثل في أنه يتم تجنب مسارات التدفق المفضلة لتدفق الغاز خلال الكتلة الحفزية، ويتم منع التخطيطي المحتمل للغاز التفاعلي خارج المنطقة التفاعلية ويتم تحقيق التحلل الكامل لـ N_2O في مرحلة حفزية واحدة على الأقل.

بشكل إضافي، تتضمن التجميع الحفزية المذكورة أعلاه دعامة مدمجة بالمحفز وتتسم بمكافئ نقل حراري عالي. يسمح مكافئ النقل الحراري العالي أثناء بدء تشغيل المحطة، بالوصول إلى درجة حرارة التشغيل المطلوبة لتنفيذ التحويل أو التحلل بشكل أسرع. بالتالي، يتم منع تكوين المنتجات الثانوية غير المطلوبة.

بشكل مفضل، الدعامة عبارة عن كتلة متجانسة سيراميك مزودة بالقنوات النافذة للغاز. بشكل مفضل، تتضمن كتلة متجانسة خلية لكل بوصة مربعة (CPSI) بين 100 و400، سمك الإطارات أقل من 1 ملم ونسبة فجوات بين 0.5 و0.8.

يمكن تشكيل كتلة متجانسة وفقا لأبعاد المفاعل. على سبيل المثال، في المفاعلات الأنبوبية، يمكن تشكيل كتلة متجانسة اسطوانيا. بشكل بديل، يمكن تصنيع كتلة متجانسة كمكعب أو كشكل مستطيل متوازي السطوح.

5 يمكن تنصيب كتلة متجانسة داخل خرطوشة وبعد ذلك يمكن تجهيز الخرطوشة داخل المفاعل، أو بشكل بديل يمكن تنصيب كتلة متجانسة مباشرة داخل المفاعل. يمكن أن يتضمن المفاعل خرطوشة واحدة فقط أو مجموعة من الخراطيش. يمكن تجهيز الخراطيش داخل المفاعل الحفزي، واحد بجانب الآخر لتحقيق الاستخدام كبير الحجم للمفاعل. بشكل بديل، يمكن فصل الخراطيش بواسطة تجويف، ويمكن وضع أي مبادل حراري فيما بينها.

10 يمكن أن تتضمن القنوات النافذة للغاز منطقة مقطعية عرضية ذات أشكال متعددة. بشكل مفضل ستكون المنطقة المقطعية العرضية للقنوات دائرية أو مربعة. يفضل استخدام منطقة مقطعية عرضية دائرية لأنها تسمح بمحفز الترسيب الأكثر تجانساً، واستخدام تقنيات الترسيب التقليدية، وتوزيع تدفق الغاز الأكثر تجانساً خلال القناة بحيث يتم خفض قيود النقل الكتلي.

15 في نموذج مفضل تحديداً، يمكن أن تفترض القنوات النافذة للغاز صورة أنبوب فينتوري متقارب، والذي يتضمن منطقة مقطعية عرضية للقناة والتي تنخفض بشكل متزايد على طول القنوات. يتم تصميم القطاع المتقارب لتكوين سرعة تدفق زائدة لتيار الغاز على طول القناة لزيادة نقل كتلة الأنواع التفاعلية تجاه المواقع النشطة حفزياً.

20 وفقاً لأحد نماذج الاختراع الحالي، يمكن أن تتضمن كتلة متجانسة مجموعة من القنوات الثانوية. يمكن تهيئة القنوات الثانوية لحقن عامل الاختزال على سبيل المثال أمونيا في تيار الغاز الأساسي على سبيل المثال الغاز المتخلف لتعزيز الخلط بين تيارين. يمكن توجيه القنوات الثانوية بزاوية نسبة إلى إتجاه تدفق الغاز المتخلف لتعزيز الخلط بين تيار أمونيا والغاز المتخلف.

يمكن تجهيز القنوات الثانوية داخل بنية المونوليث لحقن الأمونيا أو عامل اختزال آخر داخل تيار الغاز المتخلف التي تتضمن تدفق تيار مشترك أو تيار معاكس مع الأخير. بشكل مفيد، تزيد فعالية تحويل NOx ويتم خفض تسرب الأمونيا. علاوة على ذلك، هناك حاجة إلى وحدة الخلط غير المخصصة، الموجودة خارج المفاعل الحفزي وبعد ذلك، يمكن خفض أبعاد المفاعل.

5 وفقا لنموذج مفضل تحديدا، يمكن تحقيق الكتل المتجانسة التي تتضمن مجموعة من القنوات والقنوات الثانوية وفقا لتقنية طباعة ثلاثية الأبعاد أو طرق تصنيع إضافية أخرى.

وفقا لأحد النماذج المفضلة تحديدا على الاختراع الحالي، يمكن تصنيع الكتل المتجانسة بواسطة ركيزة سيراميك أو ركيزة معدنية. تسمح الركيزة المعدنية بخفض وزن المحفز وتحسين الموصلية الحرارية للتجميع. بشكل إضافي، يمكن تصنيع البنية المعدنية بتكلفة منخفضة مقارنة بمونوليث السيراميك.

10 تسمح الموصلية الحرارية المحسنة بالتدفئة الأسرع للتجميع وبالتالي خفض انبعاثات N2O أثناء البدء.

وفقا لنموذج بديل على الاختراع الحالي، يمكن استبدال الكتل المتجانسة بالبنيات الخلوية دورية الترتيب (POCS) كدعامة للمحفز. يمكن أن تقوم POCS بتوفير فعالية خلط عالية، ودوام عالية ونقل كتلة أفضل بين طور الغاز ومواقع النشاط الحفزي بحيث تتم زيادة فعالية التحويل. يمكن أن تسمح POCS بتوزيع غاز أفضل على كاملة كتلة المحفز بينما يتم خفض الانخفاض في الضغط خلال التجميع.

15

وفقا لنموذج بديل على الاختراع الحالي، يمكن تحقيق التجميع الحفزي بواسطة رغوة معدنية مفتوحة الخلية. يمكن صنع الصورة المعدنية من الصلب المقاوم للصدأ أو بشكل أفضل من سبائك الألومنيوم. هناك ميزة أخرى مناظرة تتمثل في أن الرغوة المعدنية تتمدد عند الخضوع إلى زيادة في درجة الحرارة وبالتالي خفض الفجوة بين التجميع الحفزي والمحيط الداخلي للوعاء الحفزي، وبالتالي يمكن منع

20 انزلاق الغاز المتفاعل خارج المنطقة التفاعلية.

وفقا للاختراع، يتم تنفيذ خطوة التحلل الحفزي لـ N_2O في طبقة حفزية مجهز بعد خطوة حرق NH_3 وقبل الامتصاص. بشكل مفضل، تتضمن العملية أيضا خطوة تحويل $deNO_x$ مجهزة بعد برج الامتصاص.

5 في نموذج آخر من الاختراع الحالي، يتم تجهيز مفاعل $deNO_x$ ومفاعل deN_2O في مفاعل واحد، حيث يقدم التحلل الطارد للحرارة لـ N_2O جزئيا الحرارة المطلوبة لتعزيز التحويل الحفزي لـ NO_x إلى نيتروجين وماء. بشكل مفضل تتم تهيئة المفاعل كغلاف ومبادل حراري أنبوبي حيث يتم تنفيذ تحلل N_2O داخل الأنبوب بينما يتم تنفيذ تحويل $deNO_x$ في الجانب الغلافي بحيث يتم نقل الحرارة بشكل غير مباشر من جانب الأنبوب إلى الجانب الغلافي.

10 بالتالي، يتم احتجاز محفزات deN_2O داخل الأنبوب بينما يتم احتجاز محفزات $deNO_x$ على الجانب الغلافي. يمكن خلط محفزات deN_2O مع رابط وترسيبها الجدران التي تقيد القنوات النافذة لغاز كتلة متجانسة التي تكون التجميعية الحفزية.

سيكون التكامل الحراري بين تحلل N_2O وتحويل NO_x مفيدا تحديدا أثناء بدء تشغيل المحطة، بسبب حدوث تحلل N_2O في عملية تخليق حمض نيتريك قبل إزالة NO_x . وبعد ذلك، تتم إتاحة الحرارة مباشرة ليتم نقلها إلى التحويل الحفزي لـ NO_x .

15 وفقا لأحد نماذج الاختراع، يتم خلط عامل الاختزال (مثلا أمونيا) بشكل متجانس مع تيار الغاز المتخلف في خلاط استاتيكي والتغذية التالية إلى خطوة التحويل الحفزي لـ NO_x .

وفقا لنموذج آخر، يتم تنفيذ الخلط بين الوقود (أمونيا) والغاز المتخلف داخل المفاعل عبر أنظمة توزيع و/أو عبر الحقن في القنوات الثانوية للكتل المتجانسة.

وفقا لأحد نماذج الاختراع الحالي، يمكن أن يكون المفاعل الخاص بالتحلل الحفزي لـ N_2O عبارة عن مفاعل أنبوبي حيث يتم إدخال المحفز داخل الأنابيب المقترنة ببنية الدعامة (مثلا كتلة متجانسة). يمكن أن يتضمن المفاعل الأنبوبي أنبوب فردي أو مجموعة من الأنابيب.

يمكن تحميل الكتل المتجانسة أوليا في خرطوشة، يمكن بعد ذلك وضع الخرطوشة داخل المفاعل الأنبوبي لتسهيل التحميل ووضع المحفز.

5

يمكن إحكام الكتل الحفزية داخل المفاعل الأنبوبي أو داخل الخرطوشة لخفض تخطي الغاز بالقرب من جدران المفاعل. يتم منع التسرب عند المحيط بين الكتل الحفزية والخرطوشة بشكل مفضل بواسطة إضافة حبيبات فيريت الحديد أو الجسيمات أو حشوة منع التسرب في التجاويف الموجودة بين الكتل المتجانسة وجدار الخرطوشة. عند الضرورة، يمكن إضافة الحبيبات أو الجسيمات الحفزية أيضا بين كل خرطوشة مجاورة.

10

يمكن وضع المبادل الحراري قبل مفاعل deN_2O الأنبوبي لخفض درجة حرارة الغاز المحترق الخارج من مفاعل أكسدة أمونيا قبل دخول المفاعل المذكور. بالتالي، يمكن أن يكون مفاعل deN_2O عبارة عن جزء من سلسلة التبريد.

يمكن أن يتضمن المفاعل الأنبوبي نفس القطر أو فقط قطر مكبر مقارنة بالخطوط التي تحمل الغاز المحترق من مفاعل أكسدة أمونيا تجاه مفاعل deN_2O . يمكن أن يتضمن المفاعل الأنبوبي طول أكبر من 0.5 متر.

15

وفقا لنموذج آخر، يمكن أن يكون مفاعل deN_2O عبارة عن محول حفزي مزود بوعاء له ارتفاع أكبر من القطر (التهيئة الرفيعة)، يمكن أن يكون ارتفاع المفاعل أكبر من 0.5 م، تبلغ النسبة

الباعية بين ارتفاع المفاعل والقطر أكبر بكثير من النسبة الباعية للمفاعلات ذات الطبقة المغلفة الحفزية المحورية التقليدية.

هذه التهيئة "الرقيقة" غير مجدية مع المفاعلات ذات الطبقة المغلفة التقليدية لأن انخفاض الضغط خلال الطبقة الحفزية التي تتضمن المحفز الحبيبي قد يكون غير مقبول، وأيضاً قد يكون توزيع التدفق الغازي غير متساوي.

5

يمكن أن يتضمن المفاعل الخاص بـ deN2O واحد أو أكثر من ألواح التوزيع توفير توزيع تدفق الغاز المتساوي للغاز المحترق في قنوات الكتل المتجانسة.

يمكن تجهيز الكتل المتجانسة لتغطية منطقة مقطعية عرضية من المفاعلات بنسبة أكبر من 60%، بشكل مفضل أكبر من 90%.

10 وفقاً لأحد نماذج الاختراع الحالي، المفاعل الخاص بالتحويل الحفزي لـ NOx عبارة عن وعاء عمودي مهياً بخرطوشة داخلية تحتوي على الكتل المتجانسة ووسيلة مناسبة لتجنب تخطي الغاز خارج الكتلة الحفزية.

يمكن أن يتضمن نظام مفاعل deNOx خلاط و/أو نظام توزيع الغاز، يمكن وضع نظام توزيع الغاز داخل أو خارج المفاعل.

15 يمكن أن يتضمن المفاعل مجموعة من الخراطيش المفصولة بواسطة تجويف حيث يتم وضع المبادل الحراري بين الخراطيش. يمكن أن يتبع إتجاه تدفق الغاز المتخلف إتجاه قطري أو بشكل مفضل إتجاه قطري محوري لخفض الانخفاض في الضغط خلال التجميع الحفزية.

يمكن استخدام المبادل الحراري الموجود بين الخراطيش لتوفير حرارة التفاعل اللازمة لتسخين دعامة الغاز المتخلف وتحويل NOx. يمكن أن يكون المبادل الحراري مفيداً تحديداً أثناء بدء المفاعل.

في نموذج آخر من الاختراع الحالي، يمكن أن يكون مفاعل deNOx عبارة عن مفاعل ذو طبقة مغلقة مزودة بطبقة حفزية واحدة على الأقل.

وفقا لأحد النماذج المفضلة تحديدا على الاختراع الحالي، يمكن إقران مفاعل deN2O ومفاعل deNOx في مفاعل متكامل واحد. يمكن أن يتضمن المفاعل المتكامل جانب أنبوبي وجانبي غلافي.

- 5 يمكن أن يقوم جانب الأنبوب باحتجاز محفز deN2O، بينما يمكن أن يحتوي الجانب الغلافي على محفز deNOx. لا يتصل جانب الأنبوب عبر المائع بالجانب الغلافي ولكنه لنقل الحرارة بشكل غير مباشر بين الجانبين لتحقيق التكامل الحراري بين تحلل N2O وتحويل NOx.

وصف الأشكال

الشكل 1 يبيدي مخطط إطاري مبسط لعملية تخليق حمض نيتريك وفقا لأحد نماذج الاختراع.

- 10 الشكل 2 يبيدي مخطط إطاري مبسط لعملية تخليق حمض نيتريك وفقا لنموذج آخر وفقا للاختراع.

الشكل 3 يبيدي منظر أمامي لدعامة متجانسة.

الشكل 4 يبيدي منظر مقطعي عرضي لدعامة متجانسة وفقا لأحد نماذج الاختراع.

الشكل 5 يبيدي منظر مقطعي عرضي لدعامة متجانسة وفقا لنموذج بديل على الاختراع.

الشكل 6 يبيدي مخطط إطاري مبسط لقطاع استخلاص الحرارة لعملية تخليق حمض نيتريك وفقا

- 15 لأحد نماذج الاختراع.

الشكل 7 عبارة عن مخطط إطاري مبسط لقطاع استخلاص الحرارة لعملية تخليق حمض نيتريك

وفقا لنموذج بديل على الاختراع.

الشكل 8 عبارة عن مخطط إطاري مبسط لقطاع استخلاص الحرارة لعملية تخليق حمض نيتريك وفقا لنموذج بديل على الاختراع.

الشكل 9 عبارة عن مخطط إطاري مبسط لقطاع استخلاص الحرارة لعملية تخليق حمض نيتريك وفقا لنموذج بديل على الاختراع.

5 الوصف التفصيلي للأشكال

يشرح الشكل 1 عملية 100 لتخليق حمض نيتريك تتضمن معالجة إخماد ثانوية لإزالة N₂O ومعالجة إخماد ثلاثية لإزالة NO_x.

في الشكل يمكن فهم أن يتم وضع خطوة deN₂O في موضع ثانوي وفقا للتسمية المستخدمة في مجال إنتاج حمض نيتريك، حيث يتم وضعها بعد خطوة أكسدة أمونيا 3 ولكن قبل خطوة الامتصاص 23. بالعكس، يتم وضع خطوة deNO_x في موضع ثلاثي مجهز بعد خطوة الامتصاص 23 ولكن قبل خطوة التمديد.

تتم تغذية تيار الأمونيا 1 وتيار الهواء (أكسجين) 2 إلى خطوة أكسدة أمونيا 3، حيث تتم أكسدة الأمونيا حفزيا لإعطاء الغاز المحترق 4 الذي يتضمن أول أكسيد النيتروجين (NO) على محفز بلاتين. يتم تكوين كميات قليلة من ثاني أكسيد النيتروجين N₂O كمنتجات ثانوية من تفاعل الأكسدة.

بعد خطوة أكسدة أمونيا، تتم أكسدة جزء من أول أكسيد النيتروجين NO إلى ثاني أكسيد النيتروجين NO₂ أو داي نيتروجين تتروكسيد N₂O₄ بواسطة الأكسجين المحتجز في تيار الهواء. سيكون التركيز المثالي لـ N₂O في الغاز المحترق 4 بمقدار حوالي 1000 جزء بالمليون، وتبلغ النسبة بين NO₂/NO_x حوالي 0.1.

بعد ذلك تتم تغذية تيار الغاز المحترق 4 الخارج من خطوة أكسدة أمونيا 3 للتحلل الحفزي لـ N₂O حيث يتم التحلل الحفزي لـ N₂O المحتجز في الغاز المحترق 4 لتوفير تيار الغاز المستنفد بـ N₂O 6.

يتم تنفيذ خطوة التحلل الحفزي لـ N₂O 5 بشكل مثالي بدرجة حرارة بين 450 و 700 °م في وجود محفز زيوليت الحديد المرسب على سيراميك مونوليث بحيث تكون فعالية الإخماد لخطوة التحلل الحفزي أكبر من 98% أو 99% وتركيز N₂O في تيار الغاز المستنفد أقل من 15 جزء بالمليون. 5 ستكون السرعة الفراغية المثالية في الطبقة الحفزية deN₂O بمقدار 16000 س-1.

بعد ذلك تتم تغذية تيار الغاز المستنفد بـ N₂O 6 إلى قطاع المبادل الحراري 22 حيث يتم نقل الحرارة بشكل غير مباشر إلى الغاز المتخلف 13 الخارج من خطوة الامتصاص 23 لإعطاء تيار مبرد جزئيا 7. بعد ذلك تتم تغذية التيار المبرد جزئيا 7 إلى خطوة تبريد 9 أخرى لإعطاء التيار المبرد 11 قبل التزويد إلى خطوة الامتصاص 23. 10

يمكن تنفيذ خطوة التبريد 9 باستخدام مجموعة من مبادل حراري على سبيل المثال المبادل الحراري 8 و 10 المبين في الشكل 1.

في خطوة التبريد 9 يمكن إجراء المزيد من تحويل أول أكسيد النيتروجين إلى ثاني أكسيد النيتروجين. عند الضرورة، يمكن تنفيذ خطوة الضغط قبل الامتصاص.

15 في خطوة الامتصاص 23، يتم تخليق حمض نيتريك بواسطة ملامسة NO₂ المحتجز في التيار المبرد 11 بواسطة الماء 50. تقدم خطوة الامتصاص 23 أيضا الغاز المتخلف الذي يتضمن N₂، O₂، NO_x ومقدار متبقي من N₂O. بشكل مثالي، تحتوي الغازات المتخلفة الخارجة من خطوة الامتصاص على 300 جزء بالمليون من NO_x و 20 إلى 25 جزء بالمليون من N₂O.

يتم تسخين الغاز المتخلف 13 بعد التسخين الأولي في قطاع المبادل الحراري 22 إلى درجة حرارة بين 300 م° و 650 م° ويتم خلطه بعد ذلك مع عامل اختزال أمونيا 15 في خطوة الخلط 70. بعد ذلك تتم تغذية الخليط الغازي 16 الذي يحتوي على أمونيا والغاز المتخلف إلى خطوة تحويل NOx الحفزية 17.

5 بعد ذلك يتم تحويل NOx المحتجز في الخليط الغازي 16 حفزياً إلى N₂، H₂O و O₂ الخارج من تيار غاز منقى 18 المستنفد في NOx. في مرحلة التحويل الحفزي 17 المذكورة، يتم التحلل الهامشي فقط لـ N₂O المتبقي. بشكل مثالي، لن تكون فعالية إخماد N₂O لهذه المرحلة أكبر من 50%، بشكل مفضل أقل من 1%.

يتم تنفيذ خطوة الاختزال الحفزي بشكل مثالي على محفز زيوليت بشكل مفضل محفز فيريريت غير حديدي وظروف التشغيل المثالية لخطوة التحلل الحفزي عبارة عن ضغط بمقدار 11 بار، ستكون 10 السرعة الفراغية على الطبقة الحفزية بمقدار حوالي 10000 س-1 وستكون النسبة بين NH₃/NOx في الخليط الغازي أكبر من 1.

بعد ذلك يتم إرسال تيار الغاز المنقى 18 إلى خطوة التمديد 19 لتوليد الطاقة الميكانيكية لتشغيل ضواغط محطة حمض نيتريك (مثلاً ضاغط الهواء، غير المبين). يمكن بعد ذلك إخضاع غاز العادم 15 إلى خطوة الاستخلاص الحراري الأخرى (غير مبينة) أو التي تتم تهويتها مباشرة إلى الجو.

في الشكل 2 تم توضيح مخطط إطاري مبسط لعملية تخليق حمض نيتريك وفقاً لنموذج آخر وفقاً للاختراع.

في الشكل يمكن فهم أن خطوة deNOx و deN₂O يتم تنفيذها في وحدة ذات مبادل حراري أحادي 50، بعد ذلك تتم تغذية الغاز المحترق 4 الخارج من خطوة أكسدة أمونيا 3 إلى جانب أنبوب

وحدة المبادل الحراري 50 بينما يتم تزويد الغاز المتخلف 13 بعد الخلط مع عامل الاختزال 15 (أي أمونيا) إلى الجانب الغلافي لوحدة المبادل الحراري. بشكل مفيد، يتم نقل الحرارة بشكل غير مباشر من جانب الأنبوب إلى الجانب الغلافي.

في الشكل 3 تم توضيح منظر أمامي للدعامة المتجانسة 105 التي تتضمن مجموعة من القنوات النافذة للغاز 109 المزودة بمقطع عرضي دائري.

يفضل أن يكون المقطع العرضي الدائري على المقطع المستطيل لأنه يسمح بالترسيب الحفزي الأكثر تجانسا.

في الشكل 4 تم توضيح منظر مقطعي عرضي للدعامة المتجانسة 105. في الشكل سيتم فهم أن القنوات النافذة للغاز مزودة بمنطقة مقطعية عرضية والتي تنخفض بشكل متقدم من المدخل تجاه مخرج القناة.

يتم استخدام هذا التصميم لتحسين نقل أنواع كتلة NO_x المحتجزة في طور الغاز تجاه المواقع الحفزية النشطة.

في الشكل 5 تم توضيح منظر بمقطع عرضي لنموذج بديل على الدعامة المتجانسة.

تشتمل التجميع المتجانسة 105 على القنوات النافذة للغاز 109 ومجموعة من القنوات الثانوية 107. يمكن استخدام القنوات الثانوية 107 لحقن تيار أمونيا 15 في القنوات الأساسية التي تحمل الغاز المتخلف 13. في الشكل يمكن فهم أنه يتم حقن تيار الأمونيا بشكل عمودي على إتجاه تدفق الغاز المتخلف المسخن سلفا 13.

بشكل مفيد في ضوء نظام الحقن الحالي، لا توجد حاجة إلى وحدة خلط خارج مفاعل الاختزال الحفزي.

يقوم الشكل 6 بالكشف عن تصميم مفضل يتضمن ما يلي:

محرقة أمونيا (محرقة) حيث تتم أكسدة الأمونيا؛

مرجل الحرارة المفقودة (WHB) حيث يتم تبريد تيار تدفق محرقة الأمونيا، يتم تجهيز مرجل الحرارة المفقودة ومحرقة الأمونيا في نفس الجهاز؛

5 اسطوانة بخار (اسطوانة البخار) التي تتلقى البخار الناتج في WHB؛

سخان البخار الفائق (SSH) حيث يتم تسخين البخار المفصول من اسطوانة البخار بشكل فائق مع التيار المتدفق الساخن 4؛

سخان الغاز المتخلف (سخان TG) حيث يتم استخلاص المزيد من الحرارة من الغاز الساخن ويتم استخدامها لتسخين الغاز المتخلف بشكل مسبق قبل إدخاله إلى مرحلة نزع NOx؛

10 جهاز التوفير (جهاز التوفير) حيث يتم استخلاص المزيد من الحرارة من الغاز الساخن ويتم تسخين الماء إلى درجة حرارة قريبة من التبخير؛

مرحلة نزع NOx (dNOx)؛

وسيلة تمديد الغاز المتخلف (EXP).

يشرح الشكل 6 أن خطوة الاختزال الحفزي N2O يتم تنفيذها بعد خطوة أكسدة أمونيا ويتم تنفيذ

15 خطوة الاختزال الحفزي N2O في مفاعل 50 تقوم بتزويد السخان بالبخار الفائق SSH. بالمزيد من

التفاصيل، يتم تنفيذ خطوة الاختزال الحفزي N2O في طبقة متجانسة حفزية 5 موجودة عند مدخل

الجانب الغلافي لسخان البخار الفائق.

يتم تنفيذ خطوة أكسدة أمونيا 3 في محرقة تتضمن مرجل الحرارة المفقودة WHB الموجود تحت الطبقة الحفزية.

تتم تهيئة سخان البخار الفائق SSH لتسخين البخار المشبع في الظروف المضغوطة التي تستخدم الحرارة المولدة بواسطة اختزال N2O الطارد للحرارة.

5 يتم تنفيذ استخلاص الحرارة الإضافي في المبادل الحراري 54 حيث يتم نقل الحرارة بشكل غير مباشر إلى الغاز المتخلف 13 الخارج من برج الامتصاص (غير المبين) وفي جهاز التوفير 51 حيث يتم تسخين تيار الماء إلى أقل من درجة حرارة الغليان.

يتم إرسال الغاز المبرد الخارج من جهاز التوفير إلى خطوة التكثيف والفصل 56. يتم تبريد الغاز أيضا إلى أقل من نقطة الندى، التي تؤدي إلى تيار السائل 11 الذي يحتوي على تركيز منخفض

10 من الحمض المنقول إلى برج الامتصاص (غير مبينة)، وتيار الغاز المتبقي 53 المرسل إلى ضاغط NOx (غير مبينة).

يمكن ملاحظة أنه يمكن استخلاص الحرارة من الغاز الساخن 4 عبر سخان البخار الفائق، سخان الغاز المتخلف وجهاز التوفير. في الشكل 6، يتم دمج المرحلة deN2O 5 بواسطة سخان البخار الفائق SSH.

15 الشكل 7 يشرح أحد النماذج حيث يتم دمج محرقة الأمونيا مرجل الحرارة المفقودة وسخان البخار الفائق في نفس الجهاز. علاوة على ذلك، يتم تنفيذ التسخين الأولي للغاز المتخلف في سخان أولي ذو درجة حرارة منخفضة (سخان LT TG) وفي سخان أولي ذو درجة حرارة عالية (سخان HT TG). يتم دمج مرحلة deN2O 5 في مفاعل 50 والذي يتضمن سخان أولي للغاز المتخلف ذو درجة حرارة منخفضة ويتلقى الغاز الساخن من مرجل الحرارة المفقودة WHB.

بعد ذلك يتم تمرير الغاز الساخن الخارج من المفاعل 50 المذكور إلى مرجل وإلى سخان أولي للغاز المتخلف منخفض الحرارة 52.

يشرح الشكل 8 نموذج آخر حيث يتم دمج مرحلة 5 deN20 مع مرجل.

يشرح الشكل 9 نموذج آخر حيث يتم دمج مرحلة 5 deN20 مع سخان الغاز المتخلف عالي الحرارة.

عناصر الحماية

- (1) عملية لتحضير حمض نيتريك (100) تتضمن خطوات:
- (أ) التي تخضع أمونيا (1) في وجود أكسجين (2) أو الهواء إلى خطوة الأكسدة الحفزية (3) لإعطاء غاز محترق (4)؛
- (ب) التي تخضع الغاز المحترق (4) إلى خطوة تحلل حفزي (5) لإعطاء تيار غاز مستنفد بـ N₂O (6)؛
- (ج) التي تخضع تيار الغاز المستنفد بـ N₂O (6) إلى خطوة التبريد (9) لإعطاء تيار مبرد (11)؛
- (د) التي تخضع التيار المبرد (11) المذكور إلى خطوة امتصاص (23) في وجود الماء (50) لإعطاء حمض نيتريك (12) والغاز المتخلف (13) الذي يتضمن NO_x؛
- حيث:

- يتم تنفيذ خطوة التحلل الحفزي (5) بدرجة حرارة بين 450 م° و 700 م°؛
 - يتم تنفيذ خطوة التحلل الحفزي المذكورة على تجميعية حفزية تتضمن دعامة مزودة بالقنوات النافذة للغاز حيث يتم ترسيب محفز يشتمل على واحد أو أكثر من مركبات زيوليت الحديد أو الذي تم بثقه بشكل مشترك على الدعامة المذكورة.
- (2) عملية لتحضير حمض نيتريك وفقا لعنصر الحماية 1، حيث فعالية إخماد N₂O لخطوة التحلل الحفزي المذكورة (5) أكبر من 98%، بشكل مفضل أكبر من 99% وبشكل أفضل محتوي N₂O في تيار الغاز المستنفد بـ N₂O (6) أقل من 15 جزء بالمليون.
- (3) عملية وفقا لعنصر الحماية 1 أو 2، حيث تتضمن الدعامة المذكورة واحد على الأقل مما يلي:

- كتلة متجانسة؛

- بنية خلوية دورية الترتيب؛
 - رغووة معدنية مفتوحة الخلية.
- (4) عملية وفقا لأي من عناصر الحماية السابقة، تتضمن أيضا الخطوات:
- (هـ) التي تخضع الغاز المتخلف المذكور (13) إلى خطوة تسخين (22) متبوعة بواسطة خطوة الاختزال الحفزي (17) لإزالة NO_x في وجود عامل اختزال (15)، والذي يكون بشكل مفضل عبارة عن أمونيا، لإعطاء تيار غاز منقى (18).
- (5) عملية وفقا لعنصر الحماية 4، حيث يتم تنفيذ خطوة الاختزال الحفزي المذكورة (17) لإزالة NO_x على تجميعية حفزية تتضمن دعامة متجانسة مزود بالقنوات النافذة للغاز حيث يتم ترسيب أو طلاء أو بثق المحفز يشتمل على واحد أو أكثر من مركبات زيوليت، بشكل مشترك على دعامة متجانسة المذكور.
- (6) عملية وفقا لعنصر الحماية 4 أو 5، حيث يتم تنفيذ خطوة الاختزال الحفزي المذكورة لإزالة NO_x على محفز زيوليت، بشكل مفضل محفز فيريريت، بشكل أفضل محفز فيريريت غير حديدي.
- (7) عملية وفقا لعنصر الحماية 5 أو 6، حيث تقوم خطوة الاختزال الحفزي المذكورة (17) لإزالة NO_x أيضا بإزالة N₂O.
- (8) عملية وفقا لأي من عناصر الحماية 5 إلى 7، حيث يتم تزويد الدعامة المتجانسة من التجميعية الحفزية لإزالة NO_x بالقنوات الثانوية النافذة للغاز المهياة لحقن عامل الاختزال المذكور (15).
- (9) عملية وفقا لأي من عناصر الحماية 4 إلى 8، حيث يتم تنفيذ الخطوة (ج) والخطوة (هـ) آتيا لتحقيق التكامل الحراري بين الخطوتين، حيث يتم نقل الحرارة الناشئة بواسطة خطوة التحلل الحفزي لـ N₂O (5) إلى خطوة الاختزال الحفزي لـ NO_x (17).

(10) عملية وفقا لأي من عناصر الحماية 4 إلى 8، حيث يتم تنفيذ خطوة التسخين (22) لتسخين الغاز المتخلف المذكور (13) إلى درجة حرارة بين 300 م° و 650 م°.

(11) عملية وفقا لأي من عناصر الحماية السابقة، حيث السرعة الفراغية في خطوة التحلل الحفزي لـ N₂O أعلى من 5000 س-1، بشكل مفضل بين 15000 س-1 و 40000 س-1.

(12) عملية وفقا لأي من عناصر الحماية السابقة، حيث يتم استخدام الغاز المستنفد منه N₂O (6) لتسخين الغاز المتخلف (13) سلفا قبل التغذية إلى خطوة التبريد المذكورة (9).

(13) محطة لتخليق حمض نيتريك تتضمن:

(أ) محرقة أمونيا (3) للأكسدة الحفزية لـ NH₃ بواسطة أكسجين (2) لإعطاء غاز محترق (4)؛

(ب) طبقة تفاعلية حفزية (5) لتحلل N₂O مجهزة بعد محرقة الأمونيا (3) مهياً لإعطاء تيار غاز مستنفد بـ N₂O (6) حيث يتم تنفيذ خطوة التحلل الحفزي لـ N₂O على تجميع حفزية تتضمن دعامة مزودة بالقنوات النافذة للغاز حيث يتم ترسيب محفز يشتمل على واحد أو أكثر من مركبات زيوليت الحديد، المطلي، أو الذي تم بثقه بشكل مشترك على الدعامة المذكورة.

(ج) قطاع تبريد (9) مجهز بعد الطبقة التفاعلية الحفزية المذكورة (5)؛

(د) برج امتصاص (23) مجهز بعد قطاع التبريد (9) لتفاعل NO_x مع وسط امتصاص

(50) لإعطاء حمض نيتريك (12) والغاز المتخلف (23)؛

(هـ) خط تدفق غاز يوصل محرقة الأمونيا (3) بالطبقة التفاعلية الحفزية المذكورة (5)؛

(و) خط تدفق غاز يوصل الطبقة التفاعلية الحفزية المذكورة (5) بقطاع التبريد (9).

(14) محطة وفقا لعنصر الحماية 13، تتضمن أيضا:

• طبقة تفاعلية حفزية (17) للاختزال الحفزي لـ NOx مجهزة بعد برج الامتصاص
(23)؛

• خط لتغذية عامل اختزال (15) إلى الطبقة التفاعلية الحفزية المذكورة (17) لاختزال
.NOx

(15) محطة وفقا لعنصر الحماية 14، تتضمن أيضا:

• قطاع مبادل حراري (22) متموضع بين الطبقة التفاعلية الحفزية المذكورة (5) لتحلل
N2O وقطاع التبريد (9) المذكور، حيث تتم تهيئة قطاع المبادل الحراري (22) لنقل الحرارة
بشكل غير مباشر من تيار الغاز المستنفد بـ N2O (6) إلى الغاز المتخلف (13).

(16) محطة وفقا لعنصر الحماية 14 أو 15، حيث يتم تضمين الطبقة التفاعلية الحفزية (5)
لتحلل N2O والطبقة التفاعلية الحفزية (17) لاختزال NOx في قطاع فردي (50).

(17) تجميعة حفزية (105) تتضمن:

• محفز مناسب لتحلل N2O؛

• دعامة (105) للمحفز؛

حيث:

• الدعامة (105) عبارة عن وحدة مونوليث أو بنية خلوية دورية الترتيب أو رغوة
معدنية مفتوحة الخلية؛

• تتضمن الدعامة مجموعة من القنوات النافذة للغاز (109) حيث يتم ترسيب المحفز
على سطح القنوات النافذة للغاز المذكورة (109) اختياريا في وجود رابط.

(18) تجميعة محفز وفقا لعنصر الحماية 17، حيث القنوات النافذة للغاز المذكورة (109)
عبارة عن قنوات متقاربة تتسم بالاختزال المتقدم في منطقة مقطعية عرضية.

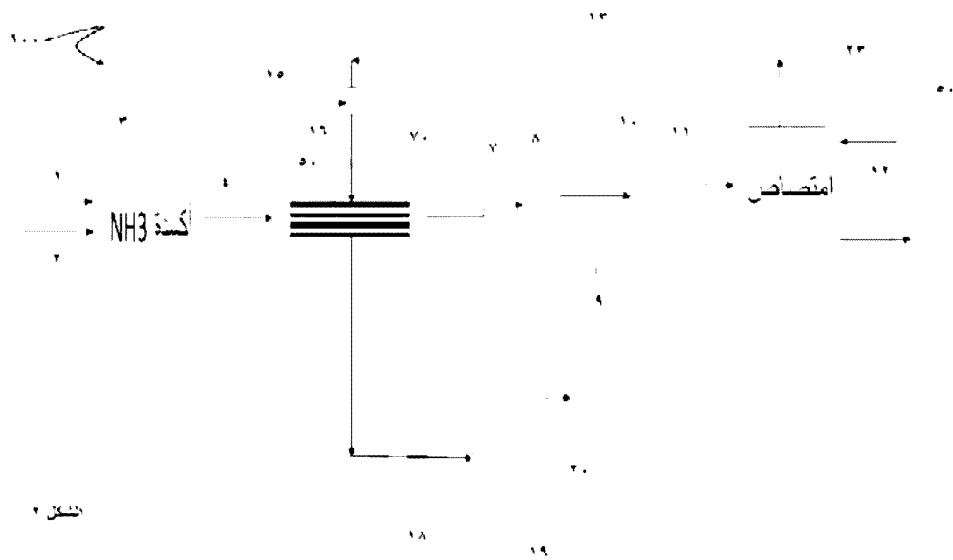
(19) تجميعة حفزية وفقا لعنصر الحماية 17 أو 18، حيث تتضمن الدعامة (109) أيضا مجموعة من القنوات الثانوية (107) المهياة لحقن تيار (15) داخل القنوات النافذة للغاز المذكورة.

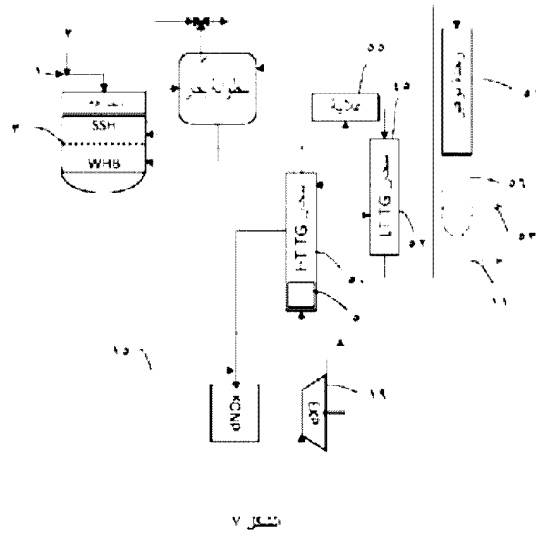
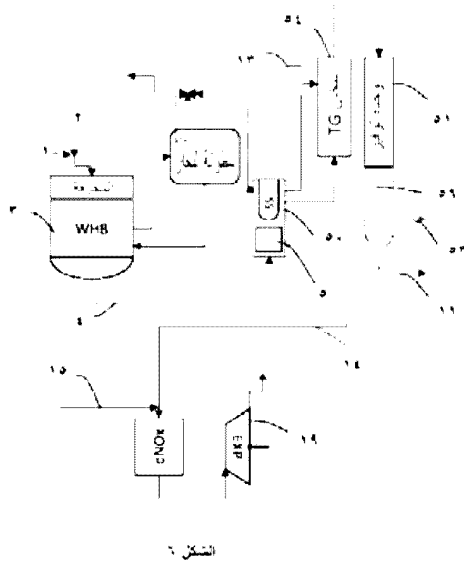
(20) تجميعة حفزية وفقا لأي من عناصر الحماية السابقة 17 إلى 19، حيث تتضمن كتلة متجانسة خلية لكل بوصة مربعة بين 100 و400، سمك الإطارات أقل من 1 ملم ونسبة فجوات بين 0.5 و0.8.

5

10

15





**RAPPORT DE RECHERCHE
AVEC OPINION SUR LA BREVETABILITE**
(Conformément aux articles 43 et 43.2 de la loi 17-97 relative à la
protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée
par la loi 23-13)

Renseignements relatifs à la demande	
N° de la demande : 63494	Date de dépôt : 25/05/2022
Déposant : CASALE SA	Date d'entrée en phase nationale : 05/12/2023
	Date de priorité: 28/05/2021
Intitulé de l'invention : MÉTHODE DE PRODUCTION D'ACIDE NITRIQUE DOTÉE D'UN TRAITEMENT DE RÉDUCTION SECONDAIRE.	
Le présent document est le rapport de recherche avec opinion sur la brevetabilité établi par l'OMPIC conformément aux articles 43 et 43.2, et notifié au déposant conformément à l'article 43.1 de la loi 17-97 relative à la protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.	
Les documents brevets cités dans le rapport de recherche sont téléchargeables à partir du site http://worldwide.espacenet.com , et les documents non brevets sont joints au présent document, s'il y en a lieu.	
Le présent rapport contient des indications relatives aux éléments suivants :	
Partie 1 : Considérations générales	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 1 : Base du présent rapport	
<input type="checkbox"/> Cadre 2 : Priorité	
<input type="checkbox"/> Cadre 3 : Titre et/ou Abrégé tel qu'ils sont définitivement arrêtés	
Partie 2 : Rapport de recherche	
Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité	
<input type="checkbox"/> Cadre 4 : Remarques de forme et de clarté	
<input type="checkbox"/> Cadre 5 : Défaut d'unité d'invention	
<input type="checkbox"/> Cadre 6 : Observations à propos de certaines revendications exclues de la brevetabilité	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 7 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle	
Examineur: BRINI ABDELAZIZ	Date d'établissement du rapport : 02/02/2024
Téléphone: 212 5 22 58 64 14/00	

Partie 1 : Considérations générales**Cadre 1 : base du présent rapport**

Les pièces suivantes de la demande servent de base à l'établissement du présent rapport :

- Description
24 Pages
- Revendications
20
- Planches de dessin
5 Pages

Partie 2 : Rapport de recherche

Classement de l'objet de la demande :

CIB : B01D53/86, B01J29/072, C01B21/26, C01B21/28

CPC : B01D53/86, B01J29/072, C01B21/26, C01B21/28

Plateformes et bases de données électroniques de recherche :

EPOQUENET, WPI, ORBIT

Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	N° des revendications visées
Y	US2019247792A1; REN SHOUXIAN [US] et al; 15-08-2019 Revendications 1-13 ; paragraphes [0017]- [0027], [0038]; figure 2	1-16
X	US2019168199A1; YANG JEFF H [US] et al; 06-06- 2019	17-20
Y	Revendications 1, 5, 7 ; figure 2	1-16
X	US2004105803A1; SCHWEFER MEINHARD [DE] et al;	17-20
Y	03-06-2004 Revendications 1-5 ; pages 2, 6	1-16

***Catégories spéciales de documents cités :**

-« X » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
-« Y » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
-« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
-« P » documents intercalaires ; Les documents dont la date de publication est située entre la date de dépôt de la demande examinée et la date de priorité revendiquée ou la priorité la plus ancienne s'il y en a plusieurs
-« E » Éventuelles demandes de brevet interférentes. Tout document de brevet ayant une date de dépôt ou de priorité antérieure à la date de dépôt de la demande faisant l'objet de la recherche (et non à la date de priorité), mais publié postérieurement à cette date et dont le contenu constituerait un état de la technique pertinent pour la nouveauté

Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité**Cadre 7 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle**

Nouveauté	Revendications 1-16 Revendications 17-20	Oui Non
Activité inventive	Revendications aucune Revendications 1-20	Oui Non
Application Industrielle	Revendications 1-20 Revendications aucune	Oui Non

Il est fait référence aux documents suivants. Les numéros d'ordre qui leur sont attribués ci-après seront utilisés dans toute la suite de la procédure

D1 : US2019247792A1

D2 : US2019168199A1

D3 : US2004105803A1

1. Nouveauté

Le document D2 décrit un filtre de réduction catalytique sélective de N₂O ayant des canaux d'entrée et de sortie, dans une première zone catalytique sélective présente dans les canaux d'entrée, le catalyseur étant une zéolite chargée en fer (D2 : revendications 1, 5, 7 ; fig 2).

Le document D3 décrit un catalyseur à écoulement traversant ayant une extrémité d'entrée, une extrémité de sortie, une longueur axiale du substrat catalytique s'étendant de l'extrémité d'entrée à l'extrémité de sortie, et une pluralité de canaux définis b la paroi interne du catalyseur à écoulement traversant s'étendant à travers l'ensemble. La surface définissant l'interface entre la paroi interne et le canal comprend un revêtement, par exemple, de zéolites chargées en fer. Utilisation du catalyseur pour éliminer le N₂O (D3 : revendications 1-5 ; pages 2, 6).

Par conséquent, l'objet des revendications 17 à 20 n'est pas nouveau conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13 au vu de chacun des documents D2 et D3.

Aucun des documents susmentionnés ne divulgue les mêmes caractéristiques techniques telles que décrites dans les revendications 1-16, d'où celles-ci sont nouvelles conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

2. Activité inventive

Le document D1 qui est considéré comme étant l'état de la technique le plus proche de l'objet de la revendication 1 décrit un procédé et une installation de production de HNO₃ par la combustion de NH₃ par l'oxydation de NH₃ dans un réacteur. Les gaz de réaction, comprenant NO_x et N₂O, sont dirigés par l'intermédiaire d'un échangeur de chaleur vers un catalyseur de zéolite de fer sélectif pour éliminer le N₂O. Ensuite, le NO_x et le N₂O restant sont dirigés vers l'absorbant, produisant ainsi HNO₃ et des gaz résiduels (D1 : revendications 1-13 ; paragraphes [0017]-[0027] ; [0038] ; figure 2).

L'objet de la revendication 1 diffère de D1 en ce que le catalyseur de zéolite de fer sélectif de N₂O comprend un support avec des canaux perméables aux gaz, le catalyseur étant déposé ou co-extrudé sur le support.

L'effet technique lié à la caractéristique de distinctive semble être une amélioration de l'activité catalytique due à une surface de catalyseur améliorée.

Le problème à résoudre par la présente invention peut être considéré comme améliorer la réduction catalytique de N₂O dans les gaz de réaction.

La solution proposée est évidente pour la raison suivante :

En tenant compte des documents D2 et D3 susmentionnées, il serait évident pour une personne qualifiée de combiner l'enseignement de D1 avec l'enseignement de D2 ou D3 afin d'améliorer la conversion catalytique de N₂O par l'utilisation de zéolites chargées en fer.

Par conséquent, l'objet de la revendication 1 et les revendications dépendantes 2 à 12 n'implique pas d'activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13 au vu d'une combinaison évidente de D1 avec D2 ou D3.

Le même raisonnement s'applique à l'objet de la revendication indépendante 13 et les revendications dépendantes 14-16 et n'implique pas d'activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13 au vu d'une combinaison évidente de D1 avec D2 ou D3.

3. Application industrielle

L'objet de la présente invention est susceptible d'application industrielle au sens de l'article 29 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, parce qu'il présente une utilité déterminée, probante et crédible.