

ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZOLGÁLATI TALÁLMÁNY

Bejelentés napja: 1977. XII. 21.

(BU—870)

Közzététel napja: 1982. IV. 28.

Megjelent: 1982. XII.

Nemzetközi osztályozás:

C 01 B 21/20

Feltalálók:

dr. Klopp Gábor okl. vegyészmérnök,
dr. Sütő József okl. vegyészmérnök,
dr. Szász Károly okl. vegyész,
dr. Szabó Imre okl. vegyészmérnök,
dr. Winkler Gábor okl. vegyészmérnök,
Machács Miklós okl. villamosmérnök,
dr. Pálmai György okl. vegyészmérnök,
Budapest

16%
16%
16%
16%
16%
10%
10%

Szabadalmaz:

Budapesti Műszaki Egyetem.
Budapest

Eljárás nitrogénoxidok recirkuláltatására

1

2

A találmány tárgya eljárás nitrogénoxidok recirkuláltatására salétromsavüzemekben.

Szűkebb értelemben a találmány egy kapcsolási megoldást ismertet, amellyel előnyösen megvalósítható a salétromsavüzemi véggázok nitrogénoxid-tartalmának csökkentése adszorpcióval, a megkötött nitrogénoxidok recirkuláltatása és hasznosítása.

Az ember ipari tevékenysége során a levegőt szennyező anyagok között a por és kéndioxid után a nitrogénoxidok jelentik a legfőbb veszélyforrást. Túlnyomórészt a tüzelőberendezésekből és a motorokból kerülnek a levegőbe, kellemetlen és sok gondot okozó helyi szennyezőforrást képeznek azonban a salétromsav-üzemek is, ahol a véggázban a nitrogénoxidtartalom jelenleg 1000—5000 ppm körül ingadozik. Ez a nitrogénoxid-emisszió nemcsak a gyárak közvetlen környezetét károsítja, hanem a salétromsav-termelésben is jelentős kiesést okoz. Magyarországon az ebből eredő salétromsav-vesztés 100%-os savval számolva jelenleg több 10 000 t évente.

A salétromsavüzemi véggázok nitrogénoxid-tartalmának csökkentésére sokféle próbálkozás történt. Kísérletek lúgos elnyeletéssel, eljárásokat dolgoztak ki a nitrogénoxidok nitrogénné történő katalitikus redukciójára metán, ill. ammónia bekeverés mellett.

A földgázzal történő redukció — amelyet a környezetvédelmi szempontok érvényesítése érdekében már iparilag is elterjedten alkalmaznak — átmeneti szükségmegoldásnak tekinthető, mivel a nitrogénoxidok hasznosítását nem tudja biztosítani. Hasonló okból nem hozhat végleges megoldást az ammóniás változat megvalósítása sem. A gaz-

dasági hátrányok mellett a véggázok katalitikus redukcióval csökkentett nitrogénoxid-tartalma még mindig 200—500 ppm.

A véggázok nitrogénoxid-tartalmának hasznosítását az elnyelető tornyok hatásfokának növelése vagy a nitrogén-oxidok adszorbenssel történő visszanyerése útján lehet biztosítani. A salétromsavüzemek tervezői jelenleg komoly erőfeszítéseket tesznek az adszorpciós elnyeletés hatékonyságának növelésére, ezzel párhuzamosan azonban a molekulaszűrő adszorbensek alkalmazásával új adszorpciós technológiák térhódítása is megfigyelhető.

A molekulaszűrő adszorpciós véggáztisztítás nagy előnye, hogy lehetővé teszi a véggázban 200 ppm alatti nitrogénoxidszint elérését is. Az elnyeletés hatásfokának javításával ilyen alacsony szennyezési szint elérésére elviselhető költségekkel nincs lehetőség.

A salétromsavüzemi véggázok tisztítására molekulaszűrő adszorpcióval többféle elképzelés ismert. Ezek sokszor csak laboratóriumi kísérletek eredményeit tükrözik és ennek következményeként az adszorpciós egységek rosszul illeszkednek, energetikailag nem kapcsolódnak a salétromsav üzemekhez. Emellett az ismert eljárások hiányossága, hogy a kimerült adszorber regenerálásához a salétromsavüzemben meglévő anyagáramokon kívül új anyagáramot (többnyire levegőt) vesznek igénybe, amelyet a deszorpciós hőmérsékletére külső energiaforrással kell felfelemegeíteni.

A PuraSiv N eljárás [Fornoff, L. L.: AIChE. Symposium Ser., 68, 126, 111 (1972)] egysége energetikailag független a salétromsavüzemtől, a regenerálást külső energiahordozó-

val kemencében felmelegített levegővel végzik el. Külső energiahordozó felhasználását igényli a Norton cég [Kiovsky, J. R., Koradia, P. B., Hook, D. S.: Chem Eng. Progress, 72, 8, 98 (1976)] eljárása is. Közvetett fűtésű, tehát külső energiahordozó igénybevételével végzett regenerálást ismertet a 158 954 sz. magyar szabadalom is és hasonlóan energetikailag elkülönítetten ábrázolja a molekulaszítási adszorpciós egység kapcsolását a 3 389 961 sz. USA szabadalom 3. ábrája.

Az ismertett megoldásokkal a véggáz tisztítás megvalósítható, azonban a berendezések nem illeszkednek energetikailag a salétromsavüzemhez, ezért pótlólagos energiatáplálást igényelnek. A regeneráláshoz többnyire levegőt használnak, és általában nem biztosítják a kinyert nitrogén-oxidok teljes recirkulációját, hanem belőlük részben külön egységben gyártanak salétromsavat (pl. a 3 389 961 sz. USA szabadalom, Norton eljárás), ami a kétféle termék miatt pótlólagos készülékek, szerelvények beépítését igényli.

Kísérleteink során ezeknek a hátrányoknak a kiküszöbölése érdekében a salétromsavüzem energetikailag és anyagáramok vonatkozásában integrálható adszorpciós egység kifejlesztésére törekedtünk, amely biztosítani képes a kinyert nitrogén-oxidok maradéktalan recirkulációját, és az adszorbens regenerálását pótlólagos külső energiatáplálást igénybevétele nélkül a nitrogén-monoxidnak nitrogén-dioxiddá történő oxidálása során nyert energia felhasználásával valósítja meg.

A találmány alapja az a felismerés, hogy megfelelően hő- és saválló adszorbensek alkalmazása esetén a deszorpció az oxidátorból kilépő forró gázelegynek az adszorberben történő közvetlen átvezetésével megvalósítható. Ez a felismerés azért meglepő, mert az oxidátorból kilépő gázok 7–13 tf% nitrogén-oxidot tartalmaznak, mégis ez a nagy nitrogén-dioxid-tartalmú gázelegy nem várt módon képes az adszorberrel az ott megkötött nitrogén-oxidokat jó hatásfokkal eltávolítani.

A találmány alapja továbbá az a felismerés, hogy az adszorpciót megelőzően a véggázokat nem kell szárítani, az elnyelető toronyból kilépő (és adott hőmérsékleten vízgőzzel telített) véggáz közvetlenül az adszorberbe vezethető. Ez a felismerés azért meglepő, mert a használt adszorbensek általában jó vízmegkötő tulajdonsággal is rendelkeznek, így az ismert eljárások (pl. PuraSiv N) a tisztítandó véggázokat előzőleg szárították. A találmány szerinti eljárásnál viszont nemcsak erre nincs szükség, hanem regeneráláskor a deszorpció után az adszorberet a véggázzal öblítjük és hűtjük: az adszorbens ezt követően mégis nem várt nagy nitrogén-oxid-megkötő kapacitással rendelkezik.

A találmány eljárás salétromsavüzemi véggázok nitrogén-oxid-tartalmának adszorpciós úton történő csökkentésére és a megkötött nitrogén-oxidok recirkulációjára hőmérsékletváltó ciklusban üzemeltetett adszorber alkalmazásával. A találmány lényege az, hogy az adszorberben megkötött nitrogén-oxidok deszorbeálathoz szükséges energiát a nitrogén-monoxid oxidálásánál kapott gázok hőtartalmából fedezzük oly módon, hogy az adszorpciót követően az oxidátorból kilépő forró gázt vagy annak egy részarányát vezetjük keresztül az adszorberben, és a felfűtés és hőntartás alatt az adszorberből kilépő gázáramot a salétromsavüzem fő anyagáramába recirkuláltatjuk, a deszorpció befejezése után az adszorbert véggázzal vagy levegővel átöblítjük, miközben az öblítőgázt az üzem fő anyagáramába vezetjük, végül az adszorbert véggázzal lehűtjük.

A salétromsavüzemek 1. ábra szerinti egyszerűsített folyamatvázlatán mutatjuk be a fő anyagáramokat és azokhoz a véggáztisztító adszorpciós egység találmány szerinti kapcsolási módját.

Az ammóniát a hozzákevert levegővel az 1 konverterben nitrogén-monoxiddá égetik el, majd a 800–850 °C hőmérsékletű gázokat a 2 hűtőben 100–150 °C-ra lehűtik és pótlevegőt adagolva a 3 turbókompresszorral juttatják a 4 oxidátorba, ahol a nitrogén-monoxid nitrogén-dioxiddá alakul. A 4 oxidátorból kilépő 300–350 °C-os forró gázokat az 5 hőcserélőn keresztül vezetjük a 6 elnyelető toronyba, itt vízzel salétromsav keletkezik, a 20–40 °C-os véggázok pedig a 7 energiahasznosító egységen és 8 kéményen át jutnak a szabadba. A találmány szerinti eljárásnál a 9 végtisztító egységet az 1. ábra szerinti módon kötjük be a salétromsavüzem gáz anyagáramába.

A 9 véggáztisztító egység minimálisan két adszorpciós oszlopot (9a, 9b) tartalmaz. Két oszlop alkalmazásának az az előfeltétele, hogy a regenerálás időtartama rövidebb legyen, mint az adszorpciós szakaszban az adszorber telítéséhez szükséges idő. Az 1. ábra szerinti időpontban a 9a adszorberben a tisztítandó véggázt, a 9b adszorberben a forró nitrozatartalmú gázt vezetjük keresztül: ekkor az első oszlopban adszorpció, a másodikban deszorpció játszódik le. A deszorpció befejezése után a 9b oszlopból a nitrozatartalmú gázt öblítéssel el kell távolítani. Az öblítés az üzemben rendelkezésre álló véggáz vagy az ügyis szükséges pótlevegő részarányával elvégezhető, az öblítőgázt az üzemnek az elnyelető toronyba jutó fő gázáramába juttatjuk a turbókompresszor szívóoldalán keresztül. Öblítés után az oszlopot az adszorpció hőmérsékletére kell hűteni, üzemi méretekben ez hideg gáz átszivásával hajtható végre. Hűtésre előnyös megoldásként a rendelkezésre álló tisztított véggázáramot használjuk. A hűtés befejeztével a regenerált 9b adszorber addig nem üzemel, míg a 9a adszorber ki nem merül.

Két oszlop alkalmazása esetén tehát a találmány szerint célszerűen úgy járunk el, hogy mialatt az egyik 9a adszorberben a 6 elnyeletőből kilépő véggázokat vezetjük keresztül, addig a másik 9b adszorbert oly módon regeneráljuk, hogy a 4 oxidátorból kilépő forró gázt rajta keresztül vezetjük és a deszorbeált nitrogén-oxidokat tartalmazó gázt a 6 elnyeletőbe vezetjük, a deszorpció befejezése után a regenerálendő 9b adszorbert a tisztított véggázzal átöblítjük, miközben az öblítőgázt a salétromsavüzem fő anyagáramába vezetjük, ezt követően a 9b adszorbert az adszorpciós fázisban üzemelő másik 9a adszorberből kilépő tisztított véggázzal az adszorpció hőmérsékletére hűtjük, végül a 9a adszorber kimerülésekor a tisztítandó véggázáramot a regenerált 9b adszorberre átkapcsoljuk és az előző ciklusban kimerült 9a adszorber regenerálását megkezdjük. Ezt a kapcsolási módot szemlélteti a 2. ábra, amelynek képei a hőmérsékletváltó adszorpciós ciklus elemi lépéseit időrendi sorrendben mutatják be; a 9a adszorber a ciklus adszorpciós szakaszában, míg a 9b adszorber annak regeneráló szakaszában van:

2. ábra képei	9a adszorberben	9b adszorberben
A	adszorpció	deszorpció
B	adszorpció	öblítés
C	adszorpció	hűtés
D	adszorpció	—

(A deszorpció a felfűtést és hőntartást is magába foglalja.)

A nitrogénoxidok recirkuláltatása három vagy több oszloppal is eredményesen megoldható, az adszorberek számát gazdasági és üzembiztonsági szempontok alapján kell meghatározni. Az oszlopok számának növelésével az egyes oszlopok mérete csökkenthető, a szükséges szerelvények és csővezetékek száma azonban nő.

A véggáztisztító rendszerben alkalmazott nyomás azonos a salétromsavüzem fő anyagáramának gáznyomásával. Hő- és saválló adszorbensként megfelelően előkezelte természetes zeolitásványokat, például mordenit- vagy klinoptilolit-típusú molekulaszitákat használhatunk.

A találmány szerinti eljárás az oszlop felfűtését és hőntartását az adszorpció alatti gázáramlási irányhoz képest célszerűen ellenáramban végzi, míg az öblítés és hűtés alatt a gázáramlás iránya az adszorpciós áram irányával megegyezik.

A találmány szerinti eljárás bármilyen típusú salétromsavüzem véggázainak tisztítására előnyösen használható. Az adszorberek regenerálásának energiaszükségletét a nitrogén-monoxid oxidációs hője biztosítja, elmaradnak ezért a levegőt felmelegítő kemence, a hőcserélők, az ezekhez tartozó műszerek és szerelvények. Mivel az öblítés az üzemben rendelkezésre álló nyers vagy adszorpcióval tisztított véggáz vagy az ügyis beszívott pótlevegő részarámával elvégezhető, a hűtés pedig tisztított véggáznak az éppen regenerálandó oszlopon keresztül vezetésével végrehajtható, ehhez nemcsak új anyagáramra, hanem az azt mozgó gépek beállítására sincs szükség. A hűtés ilyen megoldásából további előnyök is származnak: egyrészt az adszorberben akumulálódott hőenergia a véggáz felmelegítésére fordítható, másrészt kívánt esetben az éppen üzemelő adszorpciós oszlop kapacitása nemcsak az áttörésig, hanem akár teljes telítődésig igénybe vehető.

A találmány szerinti eljárást az alábbi kiviteli példákkal szemléltetjük.

1. példa

1,2 m hosszú, 216 mm átmérőjű saválló acélból készített hengeres adszorbert hőszigeteléssel láttunk el és erre a célra készített töltettartó lemezeket 1 m magasságban 30,6 kg ERSORB—S jelű (Gyártja: ERDŐKÉMIA, Budapest) nitrogénoxid adszorpcióra is alkalmas, klinoptilolit hatóanyagú saválló adszorbenst helyeztünk el benne. Az oszlopot hőszigetelt vezetékkel működő salétromsavüzemben az 1. ábrán 9b-vel jelölt helyre csatlakoztattuk és az oxidátor 340 °C hőmérsékletű, 2,5 atm nyomású termékével alulról felfelé irányuló áramlással 1 óra alatt 320—330 °C-ra fűtöttük fel. Az oszlop hőmérsékletét megfelelő hüvelyekben elhelyezett Fe-Ko hőelemekkel ellenőriztük. Az oszlopot 1 órát tartottuk a 320—330 °C hőmérsékleten, majd ellenáramban a véggázzal öblítettük és lehűtöttük.

Az oszlopon ezt követően 30 m³/h áramlási sebességgel, felfelé lefelé 0,3 tf% nitrogénoxidot tartalmazó véggázt vezettünk át. A távozó gáz HARTMAN—BRAUN

(NSZK) gyártmányú URAS és LIMAS márkanevű NO, ill. NO elemzővel elemeztük. Megállapítottuk, hogy az így előkészített oszlop a rajta átvezetett véggáz nitrogén-oxid-tartalmát 2,5 óráig 200 ppm alatt tartja. A kísérletet többször megismételtük. Az egymás után következő méréseknél az oszlop állandó teljesítményt mutatott.

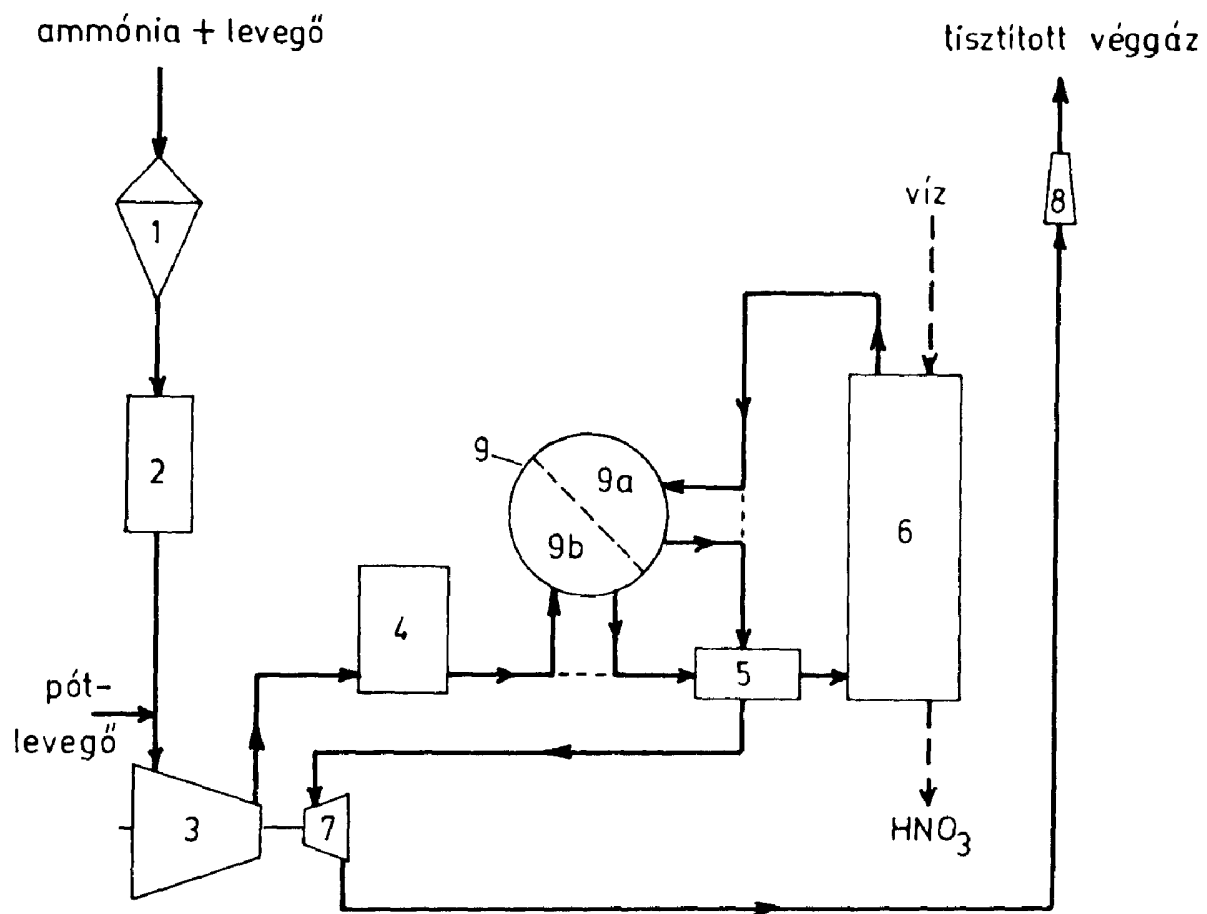
2. példa

Az 1. példa szerinti adszorpciós oszlopba 0,7 n savval kétszer 5 óra hosszat kezelt mordenit alapú saválló adszorbensből 1 m magas rétegben 25,8 kg-ot helyeztünk el. Ezt a töltetet is az 1. példában leírt módon az oxidátor termék-vezetékéből vett gázzal hőkezeltük, ezt követően ellenáramban véggázzal öblítettük és lehűtöttük. Az oszlopon felfelé lefelé irányuló áramlással 40 m³/h 0,2 tf% nitrogén-oxid-tartalmú véggázt vezettünk át. Az elemzőkészülék adatai szerint az átvezetett véggáz nitrogén-oxid-tartalma csak 5,3 óra eltelté után lépte át a 200 ppm-es határt. A többszöri ismétlés a töltet állandó adszorpciós teljesítményét mutatta.

Szabadalmi igénypontok

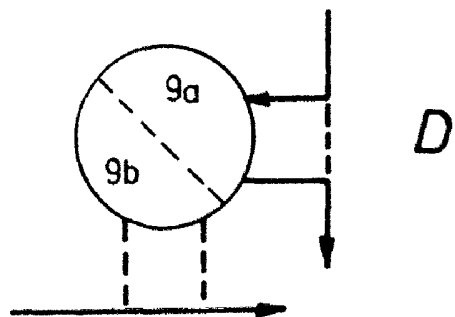
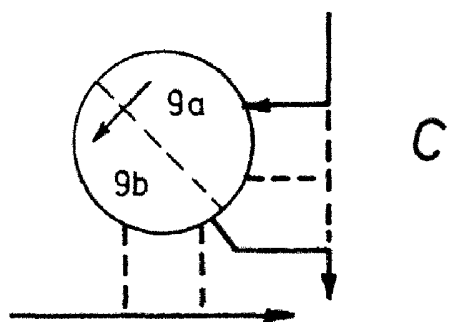
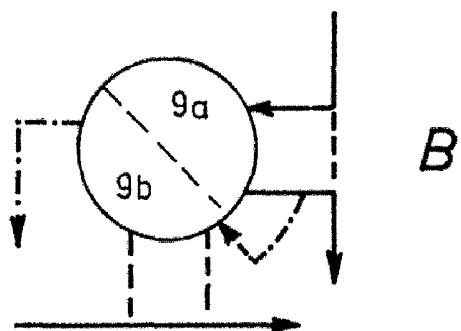
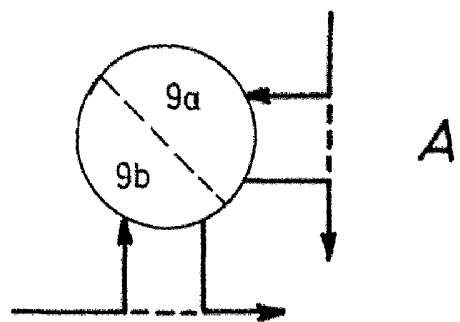
1. Eljárás salétromsavüzemi véggázok nitrogén-oxid-tartalmának adszorpciós úton történő csökkentésére és a megkötött nitrogén-oxidok recirkuláltatására hőmérséklet-váltó ciklusban üzemeltetett adszorberek alkalmazásával, azzal jellemezve, hogy az adszorbensen megkötött nitrogén-oxidok deszorbeáltatásához szükséges energiát a nitrogén-monoxid oxidálásánál kapott gázok hőtartalmából fedezzük oly módon, hogy az adszorpciót követően az oxidátorból kilépő forró gázt vagy annak egy részarámát vezetjük keresztül az adszorberben, és a felfűtés és hőntartás alatt az adszorberből kilépő gázáramot a salétromsavüzem fő anyagáramába recirkuláltatjuk, a deszorpció befejezése után az adszorbert véggázzal vagy levegővel átöblítjük, miközben az öblítőgázt az üzem fő anyagáramába vezetjük, végül az adszorbert véggázzal lehűtjük.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás fogantatási módja két adszorber alkalmazásával, azzal jellemezve, hogy mielőtt az egyik adszorberben (9a) az elnyeletőből (6) kilépő véggázokat vezetjük keresztül, addig a másik adszorbert (9b) oly módon regeneráljuk, hogy az oxidátorból (4) kilépő forró gázt rajta keresztül vezetjük és a deszorbeált nitrogén-oxidokat tartalmazó gázt az elnyeletőbe (6) vezetjük, a deszorpció befejezése után a regenerálandó adszorbert (9b) a tisztított véggáz részarámával átöblítjük, miközben az öblítőgázt a salétromsavüzem fő anyagáramába vezetjük, ezt követően az adszorbert (9b) az adszorpciós fázisban üzemelő másik adszorberből (9a) kilépő tisztított véggázzal az adszorpció hőmérsékletére lehűtjük, végül az adszorber (9a) kimerülésekor a tisztítandó véggázáramot a regenerált adszorberre (9b) átkapcsoljuk és az előző ciklusban kimerült adszorber (9a) regenerálását megkezdjük.



1. ábra

177566
Nemzetközi osztályozás
C 01 B 21,20



177566
Nemzetközi osztályozás
C 01 B 21/20

2. ábra