PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

290 321

(19) ČESKÁ REPUBLIKA



ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **1995 - 2665**

(22) Přihlášeno: **12.10.1995**

(30) Právo přednosti:
14.10.1994 DK 1994/1184

(40) Zveřejněno: **15.05.1996**
(Věstník č. 5/1996)

(47) Uděleno: **09.05.2002**

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: **17.07.2002**
(Věstník č. 7/2002)

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.[7]:
B 01 D 53/86

(73) Majitel patentu:
HALDOR TOPSOE A/S, Lyngby, DE;

(72) Původce vynálezu:
Dannevang Flemming, Copenhagen, DK;

(74) Zástupce:
Zelený Pavel JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název vynálezu:

Způsob katalytické oxidace amoniaku na dusík v odpadním plynu

(57) Anotace:

Způsob katalytické oxidace amoniaku na dusík v odpadním plynu, obsahujícím amoniak, prováděný při nízkých teplotách, pohybujících se v rozmezí od 250 °C do 500 °C, následně zahrnuje:
- sulfatování katalyzátoru, obsahujícího na inertním nosičovém materiálu kov vybraný ze skupiny zahrnující měď, kobalt, železo, chrom, nikl, mangan a směsi těchto kovů, ve formě oxidů a/nebo síranů těchto kovů, a dále složku vybranou ze skupiny platinových kovů;
- kontaktování plynu obsahujícího amoniak s tímto katalyzátorem;
- odtahování takto rozloženého plynu, který je bohatý na dusík.

CZ 290321 B6

Způsob katalytické oxidace amoniaku na dusík v odpadním plynu

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu rozkladu amoniaku v odpadním plynu a konkrétně způsobu selektivního rozkladu amoniaku na dusík prováděného v odpadním plynu obsahujícím amoniak, přičemž tento postup se provádí při nízkých teplotách v přítomnosti katalyzátoru.

Dosavadní stav techniky

Katalytický rozklad amoniaku působením kyslíku, při kterém vzniká dusík a voda, probíhá podle následující reakce :

$$4\ NH_3 + 3\ O_2 \rightarrow 2\ N_2 + 6\ H_2O$$

Kromě této výše uvedené reakce rovněž reaguje amoniak s kyslíkem za vzniku oxidů dusíku, přičemž probíhají hlavně následující reakce :

$$4\ NH_3 + 7\ O_2 \rightarrow 4\ NO_2 + 6\ H_2O$$
$$4\ NH_3 + 5\ O_2 \rightarrow 4\ NO + 6\ H_2O$$
$$2\ NH_3 + 2\ O_2 \rightarrow N_2O + 3\ H_2O$$

Vzhledem k tomu, že snahou těchto postupů je to, aby se požadovaný dusík získal v co možná největším množství, závisí reakční průběh na selektivitě katalyzátoru používaného k provedeni tohoto rozkladu za účelem získání dusíku jako hlavního oxidačního produktu a nikoliv nežádoucích oxidů dusíku.

Mezi známé katalyzátory podle dosavadního stavu techniky, které jsou účinné při selektivním rozkladu amoniaku, patří kobalt nebo katalyzátory obsahující oxidy kobaltu, což je například uváděno v německé zveřejněné patentové přihlášce DOS č. 2 026 657, a dále katalyzátory obsahující oxidy vanadu nanesené na nosičovém materiálu tvořeném oxidem hlinitým, které jsou popisovány v patentu Spojených států amerických č. 5 139 756. Další známé katalyzátory pro rozklad amoniaku prováděný při nízkých teplotách podle dosavadního stavu techniky obsahují platinové kovy (viz německá zveřejněná patentová přihláška DOS č. 2 447 552).

Podstata vynálezu

Podle uvedeného vynálezu bylo zjištěno, že selektivitu a účinnost známých katalyzátorů používaných pro rozklad amoniaku podle dosavadního stavu techniky je možno zcela neočekávatelně zlepšit sulfatací těchto katalyzátorů prováděnou během nebo před kontaktováním těchto katalyzátorů s plynem obsahujícím amoniak.

Vzhledem k výše uvedeným zjištěním a výsledkům výzkumných prací je možno uvést, že se uvedený vynález týká postupu katalytické oxidace amoniaku v plynu obsahujícím amoniak, která je prováděna při nízkých teplotách pohybujících se v rozmezí od 250 °C do 500 °C, jehož podstata spočívá v tom, že zahrnuje:

sulfatování katalyzátoru obsahujícího na inertním nosičovém materiálu kov vybraný ze skupiny zahrnující měď, kobalt, železo, chrom, nikl, mangan a směsi těchto kovů, ve formě oxidů a/nebo sirníků těchto kovů, a dále složku vybranou ze skupiny platinových kovů,

kontaktování plynu obsahujícího amoniak s tímto sulfatovaným katalyzátorem, a

odtahováni tohoto rozloženého plynu, který je bohatý na dusík.

Při provádění tohoto postupu v průmyslovém měřítku výše uvedený katalyzátor obsahuje aktivní katalytický kov v množství v rozmezí od 1 % hmotnostního do 20 % hmotnostních a promotor ze skupiny platinových kovů v množství v rozmezí od 100 ppm do 2000 ppm hmotnostních, které jsou uloženy na nosičovém materiálu. Mezi vhodné nosičové látky používané pro výše uvedené účely patří oxid hlinitý, oxid titaničitý, oxid křemičitý nebo směsi těchto látek.

Výše uvedený katalyzátor je ve výhodném provedeni podle uvedeného vynálezu použit ve formě kroužků, pelet, tablet a monolitických strukturovaných tělísek.

Tyto katalyzátory, používané v postupu podle uvedeného vynálezu, se připravuji běžnými metodami známými z dosavadního stavu techniky, které zahrnuji stupně impregnování nosičového materiálu vodným roztokem soli účinných sloučenin a potom zahříváni na teplotu dostatečnou k rozloženi těchto soli na oxid nebo sirník použité kovové složky.

Jak již bylo uvedeno ve shora uvedeném textu, účinnost a selektivita těchto katalyzátorů se během provádění rozkladu amoniaku v plynu značně zvýší, jestliže se tyto katalyzátory používají v jejich sulfatované formě. K udrženi těchto katalyzátorů v jejich sulfatované formě se ve výhodném provedení podle uvedeného vynálezu přidávají do plynu, obsahujícího amoniak, před kontaktováním tohoto plynu s uvedeným katalyzátorem těkavé sloučeniny síry v množství pohybujícím se obvykle v rozmezí od 1 ppm do 4000 ppm.

Při provádění tohoto postupu podle uvedeného vynálezu se odpadní plyn, obsahující amoniak v koncentraci až do přibližně 10 000 ppm objemových, uvádí do kontaktu s výše uvedenými katalyzátory, které jsou v obvyklém provedení uspořádány v reaktoru ve formě pevného lože. Při udržení vstupní teploty v rozmezí od 200 °C do 500 °C, ve výhodném provedení podle vynálezu v rozmezí od 230 °C do 380 °C, je rozklad amoniaku na dusík téměř úplný.

Příklady provedení vynálezu

V následujícím popisu bude katalytický postup rozkladu amoniaku v odpadním plynu podle uvedeného vynálezu blíže vysvětlen na konkrétních příkladech provedení, které však jsou pouze ilustrativní a nijak neomezují rozsah tohoto vynálezu.

Příklad 1

Postup přípravy Co/Pt katalyzátoru, který byl nanesen na nosičovém materiálu na bázi oxidu křemičitého byl proveden následujícím způsobem.

Nosičový materiál na bázi oxidu křemičitého ve formě kroužků s vnějším průměrem 10 milimetrů byl kalcinován při teplotě 600 °C na vzduchu.

Takto připravený kalcinovaný nosičový materiál byl potom impregnován vodným roztokem dusičnanu kobaltnatého $Co(NO_3)_2$ na konečnou koncentraci kobaltu 10 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost impregnovaného nosičového materiálu. Tento nosičový materiál byl potom po impregnování usušen. V následujícím stupni byl tento nosičový materiál dále impregnován platinou za pomoci vodného roztoku kyseliny chloroplatičité H_2PtCl_6 na konečný obsah platiny 670 ppm hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost impregnovaného nosičového materiálu. Nakonec byl tento impregnovaný nosičový materiál usušen a kalcinován při teplotě 500 °C na vzduchu, čímž byl připraven aktivní katalyzátor.

Příklad 2

Podle tohoto příkladu byl podobným postupem, jako je uvedeno v příkladu 1, připraven katalyzátor, který obsahoval 10 % hmotnostních mědi a 670 ppm hmotnostních platiny jako aktivních látek, na nosičovém materiálu na bázi oxidu křemičitého.

Kalcinovaný nosičový materiál byl impregnován vodným roztokem dusičnanu měďnatého $Cu(NO_3)_2$ a v následující fázi vodným roztokem kyseliny chloroplatičité H_2PtCl6. Takto získaný impregnovaný nosičový materiál byl potom kalcinován stejným způsobem jako je uvedeno v příkladu 1.

Příklad 3

Podle tohoto příkladu byl připraven katalyzátor, který obsahoval měď Cu, nikl Ni a platinu Pt jako aktivní složky, přičemž jako nosičového materiálu bylo použito materiálu na bázi oxidu křemičitého.

Tento katalyzátor byl připraven postupem obdobným jako je postup podle příkladu 2, s tím rozdílem, že podle tohoto provedení byl použit navíc stupeň impregnování nosičového materiálu vodným roztokem dusičnanu nikelnatého $Ni(NO_3)_2$ takovým způsobem, že konečný celkový obsah niklu byl 10 % hmotnostních, což bylo provedeno před impregnováním platinou.

Příklad 4

Podle tohoto příkladu byl připraven katalyzátor, který obsahoval měď Cu, palladium Pd a platinu Pt jako aktivní složky, přičemž jako nosičového materiálu bylo použito materiálu na bázi oxidu křemičitého.

Kalcinovaný nosičový materiál na bázi oxidu křemičitého, stejný jako je popisován výše, byl impregnován vodným roztokem dusičnanu mědnatého $Cu(NO_3)_2$ na konečný celkový obsah mědi 10 % hmotnostních.

Tento nosičový materiál impregnovaný mědí byl potom sušen a potom impregnován palladiem a platinou, což bylo provedeno za použití vodných roztoků dusičnanu palladnatého $Pd(NO_3)_2$ a kyseliny chloroplatičité H_2PtCl_6, na konečný celkový obsah každého z uvedených kovů 670 ppm hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost impregnovaného nosičového materiálu. Nakonec byl takto impregnovaný katalyzátor aktivován kalcinací prováděnou při teplotě 500 °C na vzduchu.

Příklad 5

Tyto výše uvedené katalyzátory, připravené podle příkladů 1–4, byly podle tohoto příkladu testovány na jejich účinnost a selektivitu pokud se týče rozkladu amoniaku na dusík.

Vzorky katalyzátorů o objemu 0,25 litru byly vloženy do adiabaticky provozované reakční trubice ve formě pevného lože. Potom byl touto náplní v reaktoru veden plyn s následujícím složením:

20 % objemových kyslíku O_2,
2 % objemová vody H_2O,
1000 ppm amoniaku NH_3,

přičemž obsah oxidu siřičitého v tomto plynu je specifikován v následující tabulce, kde jsou rovněž uvedeny podmínky tohoto postupu. Konverzní poměr amoniaku a selektivita dusíku, kterých bylo dosaženo za použití uvedených katalyzátorů za uvedených specifikovaných podmínek, jsou souhrnně rovněž uvedeny v této následující tabulce.

Tabulka

Koncentrace katalyzátoru	Vstupní teplota (°C)	Průtok plynu NHSV ($Nm^3/m^3/h$)	Vstupní koncentrace SO_2 (ppm)	Koncentrace NH_3 na vstupu (ppm)	konverze na výstupu (ppm)	Selektivita N_2 (%)
Co/Pt	232	10000	0	1000	94	53
	292	10000	200	1000	92	77,9
Cu/Pt	290	10000	0	1000	92	26,1
	293	10000	10	1000	98	95,7
	293	10000	200	1000	92	97
	330	10000	200	1000	99,8	90,9
Cu/Ni/Pt	290	10000	0	1000	95	45,3
	306	10000	200	1000	96	98,8
Cu/Pd/	290	10000	0	1000	95	38,9
	328	10000	200	1000	99,6	99,1

Z výsledků uvedených v této tabulce je zcela zřejmé, že rozklad amoniaku na dusík se značně zlepší při provádění postupu podle uvedeného vynálezu, to znamená v přítomnosti malých množství oxidu siřičitého, který byl přidáván do testovaného plynu na vstupu do reaktoru. Při porovnání se známými postupy podle dosavadního stavu techniky, ve kterých se pracuje s ne–sulfatovanými katalyzátory, se přítomnost síry ve zpracovávaném plynu projeví v tom, že se dosáhne vysoké selektivity během provádění rozkladu amoniaku na dusík. Tímto způsobem je tvorba škodlivých nežádoucích oxidů dusíku v porovnání se známými katalytickými postupy rozkladu amoniaku v odpadních plynech podle dosavadního stavu techniky podstatně potlačena.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob katalytické oxidace amoniaku na dusík v odpadním plynu obsahujícím amoniak, prováděné při nízkých teplotách pohybujících se v rozmezí od 250 °C do 500 °C, **vyznačující se tím**, že zahrnuje:

sulfatování katalyzátoru obsahujícího na inertním nosičovém materiálu kov vybraný ze skupiny zahrnující měď, kobalt, železo, chrom, nikl, mangan a směsi těchto kovů, ve formě oxidů a/nebo síranů těchto kovů, a další složku vybranou ze skupiny platinových kovů,

kontaktování plynu obsahujícího amoniak s tímto katalyzátorem, a

odtahování rozloženého plynu, který je bohatý na dusík.

2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že uvedené platinové kovy zahrnují platinu a/nebo palladium.

3. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že katalyzátor obsahuje kov v množství v rozmezí od 1 % hmotn. do 20 % hmotn., vztaženo na celkovou hmotnost katalyzátoru.

4. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že katalyzátor obsahuje další složku v množství v rozmezí od 100 do 2000 ppm hmotn., vztaženo na celkovou hmotnost katalyzátoru.

5. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že nosičový materiál je vybrán ze skupiny zahrnující oxid hlinitý, oxid titaničitý, oxid křemičitý a směsi těchto látek.

6. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že katalyzátor je ve formě kroužků, pelet, tablet a monolitických strukturovaných tělísek.

7. Způsob podle nároku l, **vyznačující se tím**, že katalyzátor je sulfatován přídavkem oxidu siřičitého do odpadního plynu.

8. Způsob podle nároku 7, **vyznačující se tím**, že oxid siřičitý se přidává v množství v rozmezí od 1 do 4000 ppm objemových do odpadního plynu.

Konec dokumentu