SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) **SK**

ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

282 140

(21) Číslo prihlášky: **1271-95**

(22) Dátum podania prihlášky: **12. 10. 1995**

(24) Dátum nadobudnutia účinkov patentu: **6. 11. 2001**
Vestník ÚPV SR č.: **11/2001**

(31) Číslo prioritnej prihlášky: **1184/94**

(32) Dátum podania prioritnej prihlášky: **14. 10. 1994**

(33) Krajina alebo regionálna organizácia priority: **DK**

(40) Dátum zverejnenia prihlášky: **3. 4. 1996**
Vestník ÚPV SR č.: **04/1996**

(47) Dátum sprístupnenia patentu verejnosti: **24. 9. 2001**

(62) Číslo pôvodnej prihlášky v prípade vylúčenej prihlášky:

(86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky podľa PCT:

(87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky podľa PCT:

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.[7] :

C01B 3/04
B01J 23/38
B01J 23/70

(73) Majiteľ: **Haldor Topsoe A/S, Lyngby, DK;**

(72) Pôvodca: **Flemming Dannevang, Copenhagen, DK;**

(74) Zástupca: **Hörmannová Zuzana, Ing., Bratislava, SK;**

(54) Názov: **Spôsob katalytickej oxidácie amoniaku na dusík v odpadovom plyne**

(57) Anotácia:
Spôsob katalytickej oxidácie amoniaku na dusík v odpadovom plyne obsahujúcom amoniak, vykonávanej pri nízkych teplotách pohybujúcich sa v rozmedzí od 250 °C do 500 °C, ktorý zahrnuje: sulfátovanie katalyzátora obsahujúceho na intertnom nosičovom materiáli kov vybraný zo skupiny zahrnujúcej meď, kobalt, železo, chróm, nikel, mangán a zmesi týchto kovov, vo forme oxidov a/alebo síranov týchto kovov a ďalej zložku vybranú zo skupiny platinových kovov; kontaktovanie plynu obsahujúceho amoniak s týmto katalyzátorom a odťahovanie tohto rozloženého plynu, ktorý je bohatý na dusík.

SK 282140 B6

Oblasť techniky

Vynález sa týka spôsobu rozkladu amoniaku v odpadovom plyne a konkrétne spôsobu selektívneho rozkladu amoniaku na dusík, vykonávaného v odpadovom plyne obsahujúcom amoniak, pričom tento postup sa vykonáva pri nízkych teplotách v prítomnosti katalyzátora.

Doterajší stav techniky

Katalytický rozklad amoniaku pôsobením kyslíka, pri ktorom vzniká dusík a voda, prebieha podľa nasledujúcej reakcie:

$$4\ NH_3 + 3\ O_2 \quad > 2\ N_2 + 6\ H_2O$$

Okrem tejto uvedenej reakcie tiež reaguje amoniak s kyslíkom za vzniku oxidov dusíka, pričom prebiehajú hlavne nasledujúce reakcie:

$$4\ NH_3 + 7\ O_2 \quad > 4\ NO_2 + 6\ H_2O$$
$$4\ NH_3 + 5\ O_2 \quad > 4\ NO + 6\ H_2O$$
$$2\ NH_3 + 2\ O_2 \quad > N2O + 3\ H_2O$$

Vzhľadom na to, že snahou týchto postupov je, aby sa požadovaný dusík získal v čo možno najväčšom množstve, závisí reakčný priebeh od selektivity katalyzátora používaného na vykonávanie tohto rozkladu kvôli získaniu dusíka ako hlavného oxidačného produktu a nie nežiaducich oxidov dusíka.

Medzi známe katalyzátory podľa doterajšieho stavu techniky, ktoré sú účinné pri selektívnom rozklade amoniaku, patrí kobalt alebo katalyzátory obsahujúce oxidy kobaltu, čo je napríklad uvádzané v nemeckej zverejnenej patentovej prihláške DOS č. 2 026 657, a ďalej katalyzátory obsahujúce oxidy vanádu nanesené na nosičovom materiáli tvorenom oxidom hlinitým, ktoré sú opisované v patente Spojených štátov amerických č. 5 139 768. Ďalšie známe katalyzátory na rozklad amoniaku vykonávaný pri nízkych teplotách podľa doterajšieho stavu techniky obsahujú platinové kovy (pozri nemecká zverejnená patentová prihláška DOS č. 2 447 552).

Podstata vynálezu

Podľa uvedeného vynálezu bolo zistené, že selektivitu a účinnosť známych katalyzátorov používaných na rozklad amoniaku podľa doterajšieho stavu techniky je možné celkom neočakávane zlepšiť sulfatáciou týchto katalyzátorov, vykonávanou počas kontaktovania alebo pred kontaktovaním týchto katalyzátorov s plynom obsahujúcim amoniak.

Vzhľadom na uvedené zistené a výsledky výskumných prác je možné uviesť, že sa uvedený vynález týka postupu katalytickej oxidácie amoniaku v plyne obsahujúcom amoniak, ktorá je vykonávaná pri nízkych teplotách pohybujúcich sa v rozmedzí od 250 °C do 500 °C, kontaktovaním plynu obsahujúceho amoniak s katalyzátorom, potom nasleduje odťahovanie rozloženého plynu, ktorý je bohatý na dusík, ktorého podstata spočíva v tom, že zahrnuje: sulfátovanie katalyzátora obsahujúceho na inertnom nosičovom materiáli kov vybraný zo skupiny zahrnujúcej meď, kobalt, železo, chróm, nikel, mangán a zmesi týchto kovov, vo forme oxidov a/alebo sírnikov týchto kovov a ďalej zložku vybranú zo skupiny platinových kovov.

Pri vykonávaní tohto postupu v priemyselnom meradle tento uvedený katalyzátor obsahuje aktívny katalytický kov v množstve v rozmedzí od 1 % hmotnostného do 20 % hmotnostných a promótor zo skupiny platinových kovov v množstve v rozmedzí od 100 ppm do 2000 ppm hmotnostných, ktoré sú uložené na nosičovom materiáli. Medzi vhodné nosičové látky používané na uvedené účely patrí oxid hlinitý, oxid titaničitý, oxid kremičitý alebo zmesi týchto látok.

Uvedený katalyzátor je vo výhodnom vyhotovení podľa uvedeného vynálezu použitý vo forme krúžkov, peliet, tabletiek a monolitických štruktúrovaných teliesok.

Tieto katalyzátory, používané v postupe podľa uvedeného vynálezu, sa pripravujú bežnými metódami známymi z doterajšieho stavu techniky, ktoré zahrnujú stupne impregnovania nosičového materiálu vodným roztokom solí účinných zlúčenín a potom zahrievanie na teplotu dostatočnú na rozloženie týchto solí na oxid alebo sírnik použitej kovovej zložky.

Ako už bolo uvedené v predchádzajúcom texte, účinnosť a selektivita týchto katalyzátorov sa počas vykonávania rozkladu amoniaku v plyne značne zvýši, ak sa tieto katalyzátory používajú v ich sulfátovanej forme. Na udržanie týchto katalyzátorov v ich sulfátovanej forme sa vo výhodnom vyhotovení podľa uvedeného vynálezu pridávajú do plynu, obsahujúceho amoniak, pred kontaktovaním tohto plynu s uvedeným katalyzátorom prchavé zlúčeniny síry v množstve pohybujúcom sa zvyčajne v rozmedzí od 1 ppm do 4000 ppm.

Pri vykonávaní tohto postupu podľa uvedeného vynálezu sa odpadový plyn, obsahujúci amoniak v koncentrácii až do približne 10 000 ppm objemových, uvádza do kontaktu s uvedenými katalyzátormi, ktoré sú v bežnom vyhotovení usporiadané v reaktore vo forme pevného lôžka. Pri udržaní vstupnej teploty v rozmedzí od 200 °C do 500 °C, vo výhodnom vyhotovení podľa vynálezu v rozmedzí od 230 °C do 380 °C, je rozklad amoniaku na dusík takmer úplný.

Príklady uskutočnenia vynálezu

V nasledujúcom opise bude katalytický postup rozkladu amoniaku v odpadovom plyne podľa uvedeného vynálezu bližšie vysvetlený na konkrétnych príkladoch vyhotovenia, ktoré sú však iba ilustratívne a nijako neobmedzujú rozsah tohto vynálezu.

Príklad 1

Postup prípravy Co/Pt katalyzátora, ktorý bol nanesený na nosičovom materiáli na báze oxidu kremičitého, bol vykonaný nasledujúcim spôsobom.

Nosičový materiál na báze oxidu kremičitého vo forme krúžkov s vonkajším priemerom 10 milimetrov bol kalcinovaný pri teplote 600 °C na vzduchu.

Takto pripravený kalcinovaný nosičový materiál bol potom impregnovaný vodným roztokom dusičnanu kobaltnatého $Co(NO_3)_2$ na konečnú koncentráciu kobaltu 10 % hmotnostných, vzťahujúc na celkovú hmotnosť impregnovaného nosičového materiálu. Tento nosičový materiál bol potom po impregnovaní usušený. V nasledujúcom stupni bol tento nosičový materiál ďalej impregnovaný platinou pomocou vodného roztoku kyseliny chloroplatičitej H_2PtCl_6 na konečný obsah platiny 670 ppm hmotnostných, vzťahujúc na celkovú hmotnosť impregnovaného nosičového materiálu. Nakoniec bol tento impregnovaný nosičový materiál usušený a kalcinovaný pri teplote 500 °C na vzduchu, čím bol pripravený aktívny katalyzátor.

Príklad 2

Podľa tohto príkladu bol podobným postupom, ako je uvedené v príklade 1, pripravený katalyzátor, ktorý obsahoval 10 % hmotnostných medi a 670 ppm hmotnostných platiny ako aktívnych látok, na nosičovom materiáli na báze oxidu kremičitého.

Kalcinovaný nosičový materiál bol impregnovaný vodným roztokom dusičnanu meďnatého $Cu(NO_3)_2$ a v nasledujúcej fáze vodným roztokom kyseliny chloroplatičitej H_2PtCl_6. Takto získaný impregnovaný nosičový materiál bol potom kalcinovaný rovnakým spôsobom, ako je uvedené v príklade 1.

Príklad 3

Podľa tohto príkladu bol pripravený katalyzátor, ktorý obsahoval meď Cu, nikel Ni a platinu Pt ako aktívne zložky, pričom ako nosičový materiál bol použitý materiál na báze oxidu kremičitého.

Tento katalyzátor bol pripravený postupom podobným, ako je postup podľa príkladu 2, s tým rozdielom, že podľa tohto vyhotovenia bol použitý navyše stupeň impregnovania nosičového materiálu vodným roztokom dusičnanu nikelnatého $Ni(NO_3)_2$ takým spôsobom, že konečný celkový obsah niklu bol 10 % hmotnostných, čo bolo vykonané pred impregnovaním platinou.

Príklad 4

Podľa tohto príkladu bol pripravený katalyzátor, ktorý obsahoval meď Cu, paládium Pd a platinu Pt ako aktívne zložky, pričom ako nosičový materiál bol použitý materiál na báze oxidu kremičitého.

Kalcinovaný nosičový materiál na báze oxidu kremičitého, rovnaký ako je opisovaný, bol impregnovaný vodným roztokom dusičnanu meďnatého $Cu(NO_3)_2$ na konečný celkový obsah medi 10 % hmotnostných.

Tento nosičový materiál impregnovaný meďou bol potom sušený a potom impregnovaný paládiom a platinou, čo bolo vykonané s použitím vodných roztokov dusičnanu paladnatého $Pd(NO_3)_2$ a kyseliny chloroplatičitej H_2PtCl_6, na konečný celkový obsah každého z uvedených kovov 670 ppm hmotnostných, vzťahujúc na celkovú hmotnosť impregnovaného nosičového materiálu. Nakoniec bol takto impregnovaný katalyzátor aktivovaný kalcináciou vykonávanou pri teplote 500 °C na vzduchu.

Príklad 5

Tieto uvedené katalyzátory, pripravené podľa príkladov 1 - 4, boli podľa tohto príkladu testované na ich účinnosť a selektivitu, čo sa týka rozkladu amoniaku na dusík.

Vzorky katalyzátorov s objemom 0,25 litra boli vložené do adiabaticky prevádzkovanej reakčnej rúrky vo forme pevného lôžka. Potom bol touto náplňou v reaktore vedený plyn s nasledujúcim zložením:

20 % objemových kyslíka 02,

2 % objemové vody H_2O,

1000 ppm amoniaku NH_3,

pričom obsah oxidu siričitého v tomto plyne je špecifikovaný v nasledujúcej tabuľke, kde sú tiež uvedené podmienky tohto postupu. Konverzný pomer amoniaku a selektivita dusíka, ktoré boli dosiahnuté s použitím uvedených katalyzátorov za uvedených špecifikovaných podmienok, sú súhrnne tiež uvedené v tejto nasledujúcej tabuľke:

Tabuľka

Koncentrácia katalyzátora	Vstupná teplota (°C)	Prietok plynu NHSV ($Nm^3/m^3/h$)	Vstupná koncentrácia SO_2 (ppm)	Koncentrácie NH_3 na vstupe (ppm)	Koncentrácie NH_3 konverzia na výstupe (%)	Selektivita N_2 (%)
Co/Pt	232	10 000	0	1 000	94	53
	292	10 000	200	1 000	92	77.9
Cu/Pt	290	10 000	0	1 000	92	26.1
	293	10 000	10	1 000	98	95.7
	293	10 000	200	1 000	92	97
	330	10 000	200	1 000	99.8	90.9
Cu/Ni/Pt	290	10 000	0	1 000	95	45.3
	308	10 000	200	1 000	98	98.8
Cu/Pd/Pt	290	10 000	0	1 000	95	38.9
	328	10 000	200	1 000	99.6	99.1

Z výsledkov uvedených v tejto tabuľke je celkom zrejmé, že rozklad amoniaku na dusík sa značne zlepší pri vykonávaní postupu podľa uvedeného vynálezu, to znamená, v prítomnosti malých množstiev oxidu siričitého, ktorý bol pridávaný do testovaného plynu na vstupe do reaktora. Pri porovnaní so známymi postupmi podľa doterajšieho stavu techniky, v ktorých sa pracuje s nesulfátovanými katalyzátormi, sa prítomnosť síry v spracovávanom plyne prejaví v tom, že sa dosiahne vysoká selektivita počas vykonávania rozkladu amoniaku na dusík. Týmto spôsobom je tvorba škodlivých nežiaducich oxidov dusíka v porovnaní so známymi katalytickými postupmi rozkladu amoniaku v odpadových plynoch podľa doterajšieho stavu techniky podstatne potlačená.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Spôsob katalytickej oxidácie amoniaku na dusík v odpadovom plyne obsahujúcom amoniak, vykonávanej pri nízkych teplotách pohybujúcich sa v rozmedzí od 250 °C do 500 °C, kontaktovaním plynu obsahujúceho amoniak s katalyzátorom a následným odťahovaním rozloženého plynu, ktorý je bohatý na dusík, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že zahrnuje sulfátovanie katalyzátora obsahujúceho na inertnom nosičovom materiáli kov vybraný zo skupiny zahrnujúcej meď, kobalt, železo, chróm, nikel, mangán a zmesi týchto kovov, vo forme oxidov a/alebo síranov týchto kovov a ďalej zložku vybranú zo skupiny platinových kovov.

2. Spôsob podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že uvedené platinové kovy zahrnujú platinu a/alebo paládium.

3. Spôsob podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že katalyzátor obsahuje kov v množstve v rozmedzí od 1 % hmotn. do 20 % hmotn., vzťahujúc na celkovú hmotnosť katalyzátora.

4. Spôsob podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že katalyzátor obsahuje ďalšiu zložku v množstve v rozmedzí od 100 do 2000 ppm hmotn., vzťahujúc na celkovú hmotnosť katalyzátora.

5. Spôsob podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že nosičový materiál je vybraný zo skupiny zahrnujúcej oxid hlinitý, oxid titaničitý, oxid kremičitý a zmesi týchto látok.

6. Spôsob podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že katalyzátor je vo forme krúžkov, peliet, tabletiek a monolitických štruktúrovaných teliesok.

7. Spôsob podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že katalyzátor je sulfátovaný prídavkom prchavej zlúčeniny síry do odpadového plynu.

8. Spôsob podľa nároku 7, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m** , že prchavá zlúčenina síry sa pridáva v množstve v rozmedzí od 1 do 4000 ppm objemových do odpadového plynu.

Koniec dokumentu