



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

196 549

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 07 05 75
(21) PV 3204-75

(51) Int. Cl.³ C 01 B 21/20

(40) Zveřejněno 31 07 79
(45) Vydáno 01 4 82

(75)

Autor vynálezu MIROSLAV MARKVART, ing., VLADIMÍR POUR, Doc. ing. CSc., PRAHA
JAROSLAV KRAFT, ing., ÚSTÍ NAD LABEM, PAVEL MATOUŠEK ing., VÁCLAV TRČKA, ing.,
LCVCSICE, JAN KOČÍ, ing., PRAHA

- 54) Způsob selektivní katalytické redukce kysličníků dusíku obsažených v odpadních plynech

1

Vynález se týká způsobu selektivní katalytické redukce kysličníků dusíku obsažených v odpadních plynech, zejména v koncových plynech výroby kyseliny dusičné.

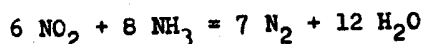
Kysličníky dusíku jsou jako toxická zplodina obsaženy prakticky ve všech exhalátech výrobních procesů, ve výfukových plynech spalovacích motorů a v odpadních plynech různých průmyslových procesů. Největším zdrojem odpadních kysličníků dusíku v chemickém průmyslu jsou oxidy dusíku z výroby kyseliny dusičné. Nejúčinnějším způsobem zneškodňování kysličníků dusíku v těchto plynech je jejich katalytická redukce na elementární dusík. Jednou z možných alternativ tohoto způsobu je tzv. metoda selektivní redukce, při níž se jako redukční prostředek používá amoniak, který za vhodných reakčních podmínek a na vhodném katalyzátoru reaguje převážně s kysličníky dusíku a jen v malé míře s kyslíkem, v plynech též přítomným.

Poněvadž v odpadních plynech je obsah kysličníků dusíku řádově nižší než obsah kyslíku a i spotřeba amoniaku řádově menší než spotřeba jiných redukčadel, například zemního plynu, svítilny, kysličníku uhelnatého, uhlovodíků či jejich směsí, používaných při totální, při níž uvedené složky reagují nejprve s kyslíkem a teprve poté s kysličníky dusíku (například U.S.pat. 2,970,034, brit. pat. 871,755, franc.pat. 1,205,311, aj.).

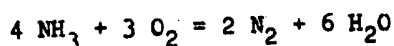
Proces selektivní redukce může být proto, i přes relativně vyšší cenu amoniaku, ekonomicky výhodnější. Je však zřejmé, že ekonomická vý. odnost procesu podstatně závisí na množství amoniaku potřebném k redukci kysličníků dusíku.

Jako vhodné katalyzátory pro selektivní redukce se navrhuji jednak katalyzátory na bázi platinových kovů (U.S. pat. č. 2,975,025, 3,053,613), jednak katalyzátory obsahující kysličníky obecných kovů, jako jsou kysličníky Co, Ni nebo Fe (U.S.pat.č. 3,008,796, 3,053,613). V, Mo a W (U.S.pat. č. 3,279,184); Mo, V, Mn a Fe, jejich směsi nebo chromity (NSR pat.č. 1,253,685) nebo kysličníky kovů VI. až VIII. podskupiny periodického systému, zvláště pak Fe a Cr (NSR pat.č. 1,259,298). Pro selektivní redukci kysličníků dusíku ve výfukových plynech automobilů byl navržen jako katalyzátor i CuO (U.S. 3,559,427) nebo CuO dopovaný Pd (U.S.pat.č. 3,449,063).

Pro dosažení určitého požadovaného stupně odstranění kysličníků dusíku z odpadních plynů je však třeba, vzhledem k nedokonalé selektivitě používaných katalyzátorů, dávkovat amoniak v určitém přebytku nad jeho stechiometricky potřebné množství, přičemž tento přebytek činí obvykle 20 až 50 % množství amoniaku stechiometricky potřebného pro redukci kysličníků dusíku podle následujících rovnic :



Nadstechiometricky přebytečný amoniak se nevyužije v procesu redukce, neboť se spaluje vedlejší reakcí s kyslíkem za vzniku dusíku :



Selektivita použitého katalyzátoru rozhoduje tak o ekonomice celého procesu.

Tuto nevýhodu lze odstranit a úspory na amoniaku dosáhnou použitím vysoce selektivních katalyzátorů, u nichž je průběh nežádoucí reakce amoniaku s kyslíkem v maximální možné míře potlačen. Běžné kolísání obsahu kysličníků dusíku v koncových plynech a změna jejich stupně prooxidace (stupně prooxidace se rozumí poměr obsahu kysličníku dusičitého k celkovému obsahu kysličníků dusíku)., závislé na technologických parametrech vlastní výroby kyseliny dusičné, se však projevuje nezbytně i kolísáním poměru množství dávkovaného amoniaku k množství redukováných kysličníků dusíku, přičemž při přeročení určité hodnoty tohoto poměru, závislé na druhu použitého katalyzátoru, dochází potom k průniku nezregovaného amoniaku reaktorem. Na příklad při poklesu koncentrace kysličníků dusíku v odpadních plynech z 0,2 obj. % na 0,18 obj. % a současně změně stupně prooxidace z 40 % na 30 %

se při obsahu 0,21 obj. % amoniaku v plynné směsi, vstupující na vanadový katalyzátor, se koncentrace amoniaku v plynech po redukcí zvýšila za jinak stejných reakčních podmínek z původních 30 ppm na 283 ppm. Z provozního hlediska je však žádoucí, aby výstupní plyny po redukcí neobsahovaly amoniak, neboť za nižších teplot by mohly jeho reakcí se zbytkovými kysličníky dusíku vznikat amonné soli, které by se usazovaly na chladných místech zařízení.

Kolísání obsahu kysličníků dusíku v odpadních plynech nečiní podstatné obtíže, provádí-li se proces za použití méně selektivních katalyzátorů. V tomto případě se ze stochiometrického hlediska přebytečný amoniak spaluje kyslíkem v širokém rozsahu přebytku amoniaku a výstupní plyny jsou pak téměř vždy prakticky prosté amoniaku. Vzhledem k nižší selektivitě je však spotřeba amoniaku podstatně vyšší. Tak například při provádění procesu selektivní redukce kysličníků dusíku za použití platinového katalyzátoru s obsahem 1 % Pt nanesené na aktivní alumině je pro dosažení lepšího než 90 %-ního odstranění kysličníků dusíku (z toho 40 % jako NO_2) - při prostorové rychlosti 30.000 h^{-1} a teplotě předehřátí vstupní směsi 240°C - zapotřebí téměř 34 %-ního přebytku amoniaku nad stechiometricky potřebné množství, zatímco například u vanadového katalyzátoru postačuje jen 12,5 %-ní přebytek amoniaku.

Vzhledem k nebyhodám obou zmíněných řešení byl hledán způsob, jak jejich kombinací tyto nevýhody přinejmenším podstatně omezit.

Výše uvedené nevýhody nemá způsob katalytické redukce kysličníků dusíku obsažených v odpadních plynech, obsahujících zároveň kyslík, amoniakem v přítomnosti kombinace katalyzátorů na bázi platinových kovů nebo kysličníků obecných kovů, nanesených na nosiči, například na kysličníku hlinitém, podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se směs odpadních plynů a amoniaku uvádí nejprve ve styk s vysoce selektivním katalyzátorem na bázi kysličníků vanadu, a poté s katalyzátorem obsahujícím kovy platinové skupiny a nebo kysličníky mědi, chromu, manganu, železa a kobaltu, chromity mědi, manganu, železa a kobaltu, a nebo směsí nejméně dvou z těchto látek.

Při provádění postupu podle vynálezu se docílí značné úspory na amoniaku (ve výše uvedeném příkladu činí úspora amoniaku přibližně 0,31 kg na 1000 Nm^3 koncových plynů), a odstraní se nepříznivý vliv kolísání vzájemného poměru obsahů amoniaku a kysličníků dusíku ve vstupní plynné směsi. Výhody vynálezu jsou patrné rovněž z následujících příkladů jeho provedení.

Příklad 1

Odpadní plyny z výroby kyseliny dusičné, obsahující 0,18 obj.% kysličníků dusíku,

z toho 30 % ve formě NO_2 , a 3,5 obj. % kyslíku, zbytek dusík, vodní pára a inerty, byly předehřáty na teplotu 240°C a smíchány s amoniakem, předehřátým rovněž na teplotu 240°C . Amoniak byl dávkován v takovém množství, aby jeho koncentrace ve výsledné plyné směsi byla 0,21 obj. %.

Předehřátá plyná směs byla potom uvedena na katalytické lože, utvořené ze dvou vrstev katalyzátorů. První vrstva pozůstávala z katalyzátoru na bázi kysličníků vanadu a aktivní aluminu ve formě výtlačků o průměru 6 mm a délce 15-25 mm s obsahem kysličníků vanadu přibližně 15 hmot. % V_2O_5 . Ve druhé vrstvě byl platinový katalyzátor s obsahem 1 hmot. % Pt, nanesené na aktivní alumině ve formě tablet o velikosti 5x5 mm.

Objemová množství katalyzátorů byla v takovém poměru, že prostorová rychlost v první vrstvě byla 15.000 h^{-1} a ve druhé vrstvě 45.000 h^{-1} . Za těchto reakčních podmínek se koncentrace kysličníků dusíku snížila v první vrstvě na 135 ppm, koncentrace amoniaku na 283 ppm. Po průchodu druhou vrstvou poklesl obsah kysličníků dusíku na 100 ppm a obsah amoniaku na méně než 10 ppm.

Příklad 2

Plyná směs stejného složení a při stejném předehřátí jako v příkladě 1, byla uvedena na katalytické lože, pozůstávající ze dvou vrstev katalyzátorů. V první vrstvě byl opět katalyzátor vanadový, druhá vrstva byla tvořena katalyzátorem obsahujícím kysličníky železa aktivované kysličníkem chromitým; obsah Cr_2O_3 byl přibližně 7 hmot. %.

Objemová množství katalyzátoru byla v poměru 1 : 1 a prostorová rychlost činila 15.000 h^{-1} . Za těchto technologických podmínek obsahovaly výstupní plyny 65 ppm kysličníků dusíku a 20 ppm amoniaku, přičemž po průchodu první vrstvou poklesl obsah obou reaktivních složek prakticky na tytéž hodnoty jako v příkladě 1. Celkový přírůstek teploty plyné směsi po průchodu reaktorem byl přibližně 25°C .

P R E D M Ě T

V Y N Á L E Z U

Způsob selektivní katalytické redukce kysličníků dusíku obsažených v odpadních plynech, obsahujících zároveň kyslík, amoniakem v přítomnosti kombinace katalyzátorů na bázi platinových kovů nebo kysličníků obecných kovů, nanesených na nosiči, například na kysličníku hlinitém, vyznačený tím, že směs odpadních plynů a amoniaku se uvádí nejprve ve styk s vysoce selektivním katalyzátorem na bázi kysličníků vanadu a pak s katalyzátorem obsahujícím kovy platinové skupiny a nebo kysličníky mědi, chromu, manganu, železa a kobaltu, chromity mědi, manganu, železa a kobaltu nebo směsi nejméně svou z těchto látek.