

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

79 052

Patent tymczasowy dodatkowy  
do patentu \_\_\_\_\_

Kl. 12i, 21/48

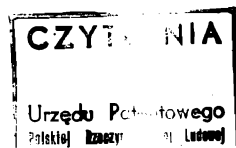
Zgłoszono: 25.08.1972 (P. 157446)

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

MKP C01b 21/48

Zgłoszenie ogłoszono: 25.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 30.06.1975



Twórcy wynalazku: Witold Janiczek, Zbigniew Bogusławski

Uprawniony z patentu tymczasowego: Instytut Nawozów Sztucznych,  
Puławy (Polska)

## Sposób prowadzenia absorpcji rozcieńczonych tlenków azotu roztworami alkalicznymi

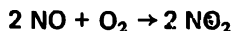
Przedmiotem wynalazku jest sposób prowadzenia absorpcji rozcieńczonych tlenków azotu roztworami alkalicznymi, zwłaszcza gazów odlotowych pochodzących z instalacji produkcyjnych kwasu azotowego, umożliwiające osiągnięcie efektywności procesu w sensie zmniejszania stężenia tlenków w gazie emitowanym do atmosfery, zbliżonej do tej jaka cechuje metody katalitycznej redukcji tlenków azotu paliwem gazowym lub amoniakiem.

Znana jest duża rola jaką w procesie absorpcji alkalicznej tlenków azotu odgrywa tak zwany stopień utleniania tych tlenków, czyli stosunek molowy zawartego w gazie dwutlenku azotu do sumy tlenków  $\text{NO}_2 + \text{NO}$ . Jeżeli wartość liczbową tego stosunku jest mniejsza od 0,5 czyli jeżeli gaz zawiera nadmiar NO w stosunku do proporcji obu składników odpowiadającej wzorowi  $\text{N}_2\text{O}_3$ , uzyskany stopień absorpcji nie może przekroczyć dwukrotnej wartości stopnia utleniania bo tlenek azotu jako taki nie ulega absorpcji przez roztwory alkaliczne, może jedynie reagować z równoważną ilością  $\text{NO}_2$ , co prowadzi do wytworzenia się odpowiednich azotynów:



Tak więc jeżeli np. gaz nitrozowy wykazuje stopień utleniania 0,3, stopień utleniania absorpcji wynosić może maksymalnie 0,6 czyli 60%.

Gaz odpadkowy z produkcji kwasu azotowego wykazuje z reguły stopień utleniania mniejszy niż 0,5, stąd też wydajność absorpcji alkalicznej jest stosunkowo niska o ile nie zastosuje się specjalnych zabiegów dla zwiększenia stopnia utleniania. Najczęściej stosowanym sposobem zmierzającym do zwiększenia absorpcji alkalicznej jest zapewnienie wystarczająco długiego czasu przed lub w czasie trwania absorpcji alkalicznej celem zwiększenia stosunku  $\text{NO}_2 : \text{NO}$  drogą samorzutnego utleniania NO do  $\text{NO}_2$  zawartym w gazie wolnym tlenem.



Powszechnie znana kinetyka tej reakcji powoduje jednak, że w rozcieńczonych gazach nitrozowych utlenianie tlenku azotu do dwutlenku przebiega bardzo powoli, a więc wymaga bardzo dużych a tym samym kosztownych urządzeń.

Znany jest także sposób sztucznego podnoszenia stopnia utleniania tlenków odpadkowych przed poddaniem ich absorpcji alkalicznej przez wzbogacanie ich tlenowymi związkami azotu o wyższym stopniu utleniania jak  $\text{NO}_2$  lub  $\text{HNO}_3$  pochodzącymi z zewnętrznych źródeł.

Specyfika mechanizmu absorpcji powoduje że pomimo, że w ten sposób łączne stężenie azotu związanego w gazie zostaje zwiększone w pewnych warunkach, wydajność absorpcji alkalicznej tak wzbogaconego gazu zwiększa się nawet w przeliczeniu na stężenie gazu przed wzbogaceniem, to znaczy zawartość tlenków azotu w gazie opuszczającym absorpcję alkaliczną jest mniejsza w przypadku wzbogacania gazu przed absorpcją niż w przypadku kiedy poddaje się absorpcji gaz niewzbogacony.

Inne sposoby polegają na zastosowaniu katalizatorów do przyspieszenia utleniania  $\text{NO}$  do  $\text{NO}_2$  lub przewidują użycie silnych środków utleniających jak ozon, woda utleniona i inne.

Pomimo, że wyliczone wyżej sposoby mogą w sposób istotny poprawić wydajność absorpcji alkalicznej, znaczenie ich jest ograniczone i nie można przy ich pomocy zwiększyć efektywności absorpcji alkalicznej do poziomu charakteryzującego nowoczesne metody katalizacyjnej redukcji.

Przyczyna tego leży w specyfice samego mechanizmu absorpcji alkalicznej tlenków azotu. Co prawda gaz o zawartości tlenków w ilościach odpowiadających  $\text{N}_2\text{O}_3$  absorbuje się nieco łatwiej niż gaz zawierający tylko  $\text{NO}_2$ , jednakże nawet wobec nadmiaru  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  absorbuje się nie tylko według reakcji:



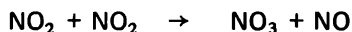
lecz częściowo także według reakcji



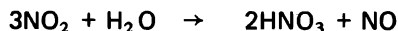
Wskutek tego nawet przy dużym nadmiarze  $\text{NO}$  w stosunku do  $\text{NO}_2$  znajdują się w roztworze poabsorpcyjnym zawsze pewne ilości azotanów i stopień absorpcji nigdy nie osiąga wartości teoretycznej wynikającej z podwojenia stopnia utleniania.

Z drugiej strony jeżeli nawet gaz zawiera przewagę  $\text{NO}_2$  w stosunku do  $\text{NO}$  lub samo  $\text{NO}_2$  absorpcja nie jest całkowita i nawet bardzo intensywne wymywanie roztworami alkalicznymi pozostawia w gazie pewne ilości nieprzereagowanego tlenku azotu.

Przyczynami tego zjawiska są przypuszczalnie powierzchniowe zakwaszanie roztworu i wtórny rozkład uprzednio wytworzonych azotynów np. według sumarycznej reakcji.



lub wytwarzanie się tlenku azotu wskutek reakcji w fazie gazowej:



Biorąc pod uwagę porównywalne warunki dla wszystkich przytoczonych niżej przykładów, można orientacyjnie przyjąć, że dla stopni utleniania od 0 do 30% użyteczna wydajność absorpcji alkalicznej zbliżona jest do podwójnej wartości stopnia utleniania, dla wyższych stopni utleniania stopień absorpcji rośnie wolniej i wynosi około 80% dla stopnia utleniania 50% a dla stopnia utleniania wynoszącego 100% czyli dla gazu zawierającego wyłącznie  $\text{NO}_2$  stopień absorpcji wynosi około 97%.

Opisany wyżej mechanizm absorpcji alkalicznej tlenków azotu pozwala lepiej zrozumieć stosunkowo małą skuteczność znanych zabiegów zwiększania efektywności absorpcji alkalicznej poprzez zwiększanie stopnia utleniania gazu drogą wzbogacania ich stężonymi, wysoko utlenionymi tlenkami azotu lub kwasem azotowym.

Wzbogacanie gazu dwutlenkiem azotu podnosi co prawda stopień absorpcji gazu wzbogaconego jeżeli jednak wydajność absorpcji przeliczy się na tlenki azotu przed ich wzbogaceniem, rośnie ona w miarę dodawania  $\text{NO}_2$  tylko do pewnej granicy zaś dalsze dodawanie  $\text{NO}_2$  powoduje ponowne cofanie się wydajności absorpcji czyli wzrost zawartości tlenków azotu w gazie poabsorpcyjnym. Jeżeli gaz zawiera pierwotnie tylko  $\text{NO}$ , maksymalny efekt osiąga się przy dodatku około 2–3 moli  $\text{NO}_2$  na mol  $\text{NO}$ , a wydajność absorpcji liczona względem  $\text{NO}$  pierwotnego osiąga wartość około 70%.

Dodawanie kwasu azotowego jako składnika wzbogacającego jest bardziej skuteczne, bo maksymalną wydajność absorpcji osiąga się w analogicznych warunkach przy użyciu 1,5 do 2 moli  $\text{HNO}_3$  na mol  $\text{NO}$ , i wynosi wtenczas w przeliczeniu na  $\text{NO}$  pierwotne około 90–92%.

Stosowanie kwasu azotowego natrafia jednak na pewne trudności związane z wprowadzeniem tego związku do fazy gazowej ponadto stanowi to pewną stratę produktu głównego.

Sposób według wynalazku pozwala ominąć wyliczone wyżej niedogodności i uzyskać wysokie wydajności absorpcji przy stosunkowo niedużym zużyciu czynników wzbogacających.

W sposobie według wynalazku absorpcję alkaliczną dzieli się na kilka stopni przy czym proces wzbogacania gazu przy pomocy  $\text{NO}_2$  względnie kwasu azotowego prowadzi się międzystopniowo. Wobec tego, że przy niskich

stopniach utleniania na każdy mol zaabsorbowanego  $\text{NO}_2$  absorbuje się prawie mol  $\text{NO}$ , dla oszczędności czynnika wzbogacającego ( $\text{NO}_2$ ) korzystnie ogranicza się stopień utleniania przed pierwszym aż do przedostatniego stopnia absorpcji na poziomie 20–50%, zaś w ostatnim stopniu absorpcji podnosi się stopień utleniania powyżej 50%.

Jeżeli gaz nitrozowy, który ma być poddany absorpcji alkalicznej ma z góry stosunkowo wysoki stopień utleniania, celowym jest oczywiście zrezygnowanie z dotleniania tego gazu przed pierwszym stopniem absorpcji alkalicznej. Z podobnych przyczyn korzystnie stosuje się w pierwszych stopniach absorpcji dwutlenek azotu jako czynnik zwiększający stopień utleniania, zaś w końcowych stopniach absorpcji — kwas azotowy. Jako dwutlenek azotu do wzbogacania gazu stosuje się korzystnie gazy pochodzące z rozkładu zawartych w ługu poabsorpcyjnym azotynów, kwasem azotowym.

Sposób według wynalazku nadaje się do zastosowania jeżeli proces absorpcji alkalicznej odbywa się w urządzeniach, o bardzo intensywnym kontakcie między fazą gazową a fazą ciekłą, zapewniających prawie całkowitą absorpcję wyższych tlenków azotu poza  $\text{NO}$ , a więc w aparatach pianowych lub w absorberach mechanicznych.

W przypadku zastosowania do procesu tradycyjnych wież absorpcyjnych wypełnionych dużymi pierścieniami Raschiga sposób według wynalazku może przynieść skutek odwrotny do zamierzonego.

**Przykład I.** Gaz wylotowy z produkcji kwasu azotowego metodą ciśnieniową zawierający 0,3%  $\text{NO} + \text{NO}_2$ , o stopniu utleniania wynoszącym 35% poddaje się absorpcji alkalicznej w intensywnym aparacie pianowym przy pomocy ługu sodowego wskutek czego zawartość tlenków azotu spada do 0,114%  $\text{NO} + \text{NO}_2$  a jego stopień utleniania jest bliski zera. Do gazu tego dodaje się stężonych tlenków azotu pochodzących z inwersji azotynów kwasem azotowym i utlenianiu tych gazów odpowiednio dobraną ilością powietrza do stopnia utleniania powyżej 96%.

Ilość dodatku stężonych i wysoko utlenionych tlenków azotu dobiera się tak, by na 1  $\text{Nm}^3$  gazu po pierwszym stopniu absorpcji wypadało 2,5 N litra dodatkowego  $\text{NO}_2$ . Gaz zmieszany poddaje się ponownie absorpcji alkalicznej. Zawartość tlenków azotu w gazie po drugim stopniu absorpcji nie przekracza 0,04%. W przypadku dodania tej samej ilości tlenków bogatych przed pierwszym stopniem absorpcji, stężenia tlenków po drugim stopniu absorpcji wynosiłoby około 0,07%.

**Przykład II.** Gaz wylotowy z becznieniowej instalacji kwasu azotowego zawiera 0,80 ( $\text{NO} + \text{NO}_2$ ) o stopniu utleniania 15%. Gaz ten podobnie jak w przykładzie 1 wzbogaca się tlenkami stężonymi do 1,28% zwiększając ich stopień utleniania do około 45%. Gaz poddany zostaje absorpcji alkalicznej mlekiem wapiennym w intensywnym absorberze mechanicznym trzystopniowym. Gaz z pierwszego stopnia zawiera 0,32%  $\text{NO}$ . Przed podaniem na drugi stopień gaz wzbogaca się ponownie do 0,65%  $\text{NO} + \text{NO}_2$  i zwiększa stopień utleniania do 50%. Gaz po drugim stopniu absorpcji zawiera 0,13%  $\text{NO}$ . Do gazu tego wtryskuje się przy pomocy odpowiedniej dyszy mgłą kwasu azotowego 50% dobieranego w takiej ilości, by na 1  $\text{Nm}^3$  gazu wypadało 5,6 g  $\text{HNO}_3$ . Wskutek tej operacji gaz zostaje wzbogacony do 0,33% łącznej zawartości tlenków, o stopniu utleniania 90%. Po przejściu przez trzeci stopień absorpcji gaz zawiera poniżej 0,02% objętościowych tlenków azotu.

W sumie dodaje się do gazu odpadowego, w przeliczeniu na mol zawartych w nim tlenków, około 1,05 mola tlenków stężonych oraz około 0,25 mola  $\text{HNO}_3$ . Gdyby wymienione ilości tlenków stężonych i kwasu azotowego dodane zostały łącznie przed pierwszym stopniem absorpcji, gaz wylotowy zawierałby co najmniej 0,08%  $\text{NO} + \text{NO}_2$ .

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób prowadzenia absorpcji rozcieńczonych tlenków azotu roztworami alkalicznymi, jak roztwór węgla lub wodorotlenku sodu, zawiesina wodorotlenku wapnia, woda amoniakalna itp. z zastosowaniem środków zwiększających stosunek zawartego w gazie dwutlenku azotu do sumy tlenków azotu przez wzbogacenie gazu dwutlenkiem azotu — lub kwasem azotowym pochodzącymi z zewnętrznego źródła, znamienny tym, że proces absorpcji alkalicznej dzieli się na dwa lub więcej stopni i stosuje się międzystopniowe dodawanie dwutlenku azotu lub kwasu azotowego względnie gazów zawierających dwutlenek azotu i lub kwas azotowy.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że w gazie podawanym na kolejne stopnie absorpcji alkalicznej nastawia się stosunek zawartego w nim  $\text{NO}_2$  do sumy tlenków azotu 0,2–0,5 natomiast w gazie przed ostatnim stopniem absorpcji zwiększa się stopień utleniania do wartości powyżej 0,5.

3. Sposób według zastrz. 1–2, znamienny tym, że w początkowych stopniach absorpcji stosuje się zwiększenie stosunku  $\text{NO}_2$  do sumy tlenków azotu przez dodanie  $\text{NO}_2$  lub gazu bogatego w  $\text{NO}_2$  zaś w końcowych stopniach absorpcji stosuje się dodawanie kwasu azotowego lub gazu zawierającego pary lub mgłą kwasu azotowego.

4. Sposób według zastrz. 1—3, znamienny tym, że jako dodatek gazu bogatego w  $\text{NO}_2$  stosuje się gaz pochodzący z rozkładu azotynów zawartych w ługu poabsorpcyjnym kwasem azotowym i utlenianiu tych gazów odpowiednim dodatkiem powietrza lub tlenu.

5. Sposób według zastrz. 1—4, znamienny tym, że poszczególne stopnie absorpcji przeprowadza się w urządzeniach zapewniających intensywny kontakt międzyfazowy jak np. aparaty półkowe z reżimem pianowym lub absorbery mechaniczne.