



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

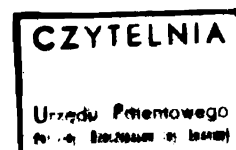
Zgłoszono: 85 05 23 (P. 253602)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 87 03 09

Opis patentowy opublikowano: 89 08 31

Int. Cl.⁴ C01B 21/02
B01D 53/36



Twórcy wynalazku: Jerzy Straszko, Henryk Dominiak, Bogusław Nowicki,
Mieczysław Zawadzki, Daniel Maksymiec, Bernard Woszek

Uprawniony z patentu: Politechnika Szczecińska, Szczecin;
Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej "Blachownia",
Kędzierzyn-Koźle (Polska)

Sposób katalitycznej redukcji tlenków azotu w gazach odlotowych z wytwórni kwasu azotowego

Przedmiotem wynalazku jest sposób katalitycznej redukcji tlenków azotu w gazach odlotowych w wytwórni kwasu azotowego.

Emitowane do powietrza atmosferycznego gazy odlotowe podczas średnio ciśnieniowego procesu wytwarzania kwasu azotowego znajdują się pod ciśnieniem około 0,6 MPa i posiadają temperaturę 453–473 K. Objętościowo gazy te zawierają: 90–91% azotu, 3% tlenu, 6% pary wodnej oraz około 0,05% mieszaniny tlenku azotu i dwutlenku azotu przy współczynniku utleniania NO do NO₂ równym około 50%.

Znane są sposoby usuwania tlenków azotu z mieszanin gazowych lub powietrza, polegające na selektywnej redukcji tlenków na katalizatorach zawierających Pt, Pd, Rh. Innymi katalizatorami selektywnej redukcji tlenków azotu są katalizatory zawierające sole miedzi. Następną grupę katalizatorów selektywnej redukcji stanowią tlenki metali takich jak: Cu, Mn, Fe, Ce, V naniesione na tlenek tytanu oraz katalizatory zawierające metale przejściowe osadzone na węglu aktywnym, albo zeolity modyfikowane metalami przejściowymi.

Znany z opisu patentowego PRL nr 116 041 sposób oczyszczania gazów odlotowych z tlenków azotu i innych zanieczyszczeń, polega na tym, że strumień gazów zawierających tlenki azotu i inne zanieczyszczenia przepuszcza się bezpośrednio przez warstwę spalanego węgla lub koksu, po czym po wykorzystaniu ciepła gazów odlotowych, przepuszcza się strumień gorących gazów po zmieszaniu z powietrzem przez warstwę katalizatora platynowego i/lub palladowego. Zgodnie z cytowanym wynalazkiem proces utleniania- redukcji prowadzi się dwustopniowo; pierwszy stopień utleniania redukcji ma miejsce na warstwie spalanego materiału zawierającego węgiel i przebiega w

temperaturze powyżej 870 K, drugi stopień utleniania redukcji stanowi warstwa katalizatora, a proces przebiega w temperaturze 570–1070 K.

Z opisu patentowego PRL nr 82 477 znane są katalizatory tlenkowe i/lub gliniany miedzi, niklu i manganu w postaci jednorodnej mieszaniny naniesionej na obojętny nośnik i stosowane do katalitycznej redukcji tlenków azotu. Redukcję przeprowadzono z co najmniej stechiometrycznymi ilościami wodoru i/lub tlenku węgla i/lub redukująco działającego węglowodoru odniesionego do zawartego w gazach tlenku azotu w temperaturze 570–1120 K.

W opisie patentowym PRL nr 69 918 przedstawiono sposób katalitycznej redukcji NO_x stosując dodatek NH_3 i wodoru w postaci mieszaniny, przy czym wodór dodawano w celu uzyskania na katalizatorze temperatury zapewniającej przebieg redukcji amoniaku z tlenkami azotu, a sam proces katalitycznej redukcji prowadzono w temperaturze minimum 520 K z zastosowaniem katalizatora platynowego wrażliwego na temperatury i drogiego.

Z opisu patentowego PRL nr 85 181 znany jest katalizator redukujący, składający się z jednorodnej mieszaniny tlenków i/lub glinianów miedzi, niklu i manganu naniesionych na obojętny nośnik albo prasowanych w kształtki. Poszczególne pierwiastki w mieszaninie mogą występować w każdym stosunku wagowym względem siebie w zakresie 0,1-1.

Z opisu patentowego PRL nr 113 140 znany jest sposób usytuowania tlenków azotu na drodze katalitycznej redukcji z zastosowaniem amoniaku, przy czym redukcję prowadzi się w temperaturze zależnej od stosowanego katalizatora. Polecane są katalizatory, które wykazują wystarczającą aktywność w temperaturze 370-500 K jak tlenek manganu w mieszaninie z tlenkami innych metali jak: Fe, Ni, Co, Cr, Cu, Zn, Su, Ti, V, W.

Mieszaniny polecanych tlenków mają zdolność rozkładania azotanu amonowego.

Prowadzenie procesu przez dłuższy czas w temperaturze powyżej 500 K powoduje osadzanie się i nawarstwianie azotanu amonowego w wyniku czego zmniejsza się prędkość reakcji. Metoda podana w opisie patentowym PRL nr 113 140 zaleca wprowadzanie okresowe lub ciągle substancji zdolnej do rozkładania azotanu amonowego.

Inny, znany z polskiego opisu patentowego nr 123 798 sposób usuwania związków zawierających azot, polega na tym, że przemysłowe gazy odlotowe kontaktuje się z katalizatorem utleniającym i katalizatorem redukującym, przepuszczając strumień gazów kolejno przez warstwy wymienianych katalizatorów. Jako katalizatory utleniania stosuje się w procesie katalizatory tlenkowe miedziowo-cynkowe, miedziowo-manganowe i miedziowo-chromowe lub też ich mieszaniny. Jako katalizator redukcji stosuje się katalizator platynowy na nośniku $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, w którym zawartość platyny wynosi od 0,001 do 0,5% wagowych.

Z opisu patentowego PRL nr 136 649 znany jest sposób oczyszczania odlotowych gazów przemysłowych z tlenków azotu, zgodnie z którym proces redukcji tlenków azotu prowadzi się na perforowanej płycie kordeirytowej w obecności czynnika redukującego w postaci węglowodorów i/lub tlenku węgla. Gazy poreakcyjne po zmieszaniu z powietrzem wprowadza się na katalizator utleniający, gdzie w temperaturze 520-1270 K następuje utlenianie nadmiaru czynnika redukcyjnego do CO_2 lub CO_2 i H_2O .

Niedogodnością stosowania znanych katalizatorów na bazie metali szlachetnych jest ich niska aktywność. Produktem reakcji redukcji tlenków azotu amoniakiem na tych katalizatorach jest głównie podtlenek azotu. Proces redukcji wymaga stosowania dużego nadmiaru amoniaku rzędu 1,6-2,5 mola NH_3 /mola NO_x , który jest wtórnym czynnikiem zanieczyszczającym atmosferę.

Katalizatory miedziowe pracują przy niższym nadmiarze amoniaku i przy niższych obciążeniach lecz w temperaturze powyżej 523 K.

Katalizator niskotemperaturowy uzyskany przez naniesienie na nośnik łącznie tlenku miedzi, niklu i manganu wymaga stosowania dużego nadmiaru amoniaku wynoszącego około 4,7, co jak wskazano wyżej, może być przyczyną wtórnego zanieczyszczenia środowiska.

Katalizatory otrzymane przez naniesienie CuO , CeO_2 , V_2O_5 , MnO_2 na TiO_2 zapewniają wysoki stopień przemiany tlenków azotu w granicach 90-99,5% w temperaturze 570-720 K przy nadmiarze amoniaku równym 1,0-1,35.

W metodzie podanej w opisie patentowym PRL nr 113 140 stosowanie katalizatorów niskotemperaturowych tj. w temperaturze 370-500 K wymusza stosowanie substancji zdolnej do rozkładania azotanu amonowego, przy czym substancję tę stosuje się w postaci gazu. Proponowaną

metodę można stosować łącznie z urządzeniem chronionym tym samym patentem lub istniejące urządzenia do niej dostosować.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu selektywnej redukcji tlenków azotu w gazach odlotowych z wytwórni kwasu azotowego, charakteryzującego się korzystnymi parametrami eksploatacyjnymi w warunkach długookresowej pracy i w znanych urządzeniach.

Istota wynalazku polega na redukcji tlenków azotu za pomocą amoniaku w temperaturze 370-500 K w obecności katalizatora w postaci mieszaniny tlenków metali jak mangan, miedź, chrom, kobalt. Gazy odlotowe w temperaturze 440-500 K zawierające mieszaninę tlenków azotu w ilości 0,01-0,5% objętościowych oraz tlen w ilości mniejszej od 3% objętościowych i amoniak w ilości 0,8-1,1 mola amoniaku na 1 mol mieszaniny tlenków azotu przepuszcza się przez warstwę kontaktu, którego aktywną część stanowi tlenkowy katalizator manganowo-miedziowy, manganowo-chromowy lub manganowo-kobaltowy z dodatkiem 0,5% grafitu w masie, przy czym katalizator korzystnie osadzony jest na nośniku γ - Al_2O_3 lub innym.

Sposób według wynalazku pozwala na wysoką skuteczność redukcji tlenków azotu, przy wykorzystaniu znanych reaktorów do katalitycznej redukcji.

Grafit w ilości do 0,5% w masie katalizatora jest ilością wystarczającą, aby w czasie redukcji azotan i azotyn amonowy nie gromadził się w przestrzeni reakcyjnej i nie osadzał na katalizatorze.

W opisie patentowym PRL nr 113 140 zaleca się stosowanie katalizatorów o zwiększonej aktywności w temperaturze poniżej 530 K, ale wtedy z konieczności należy usuwać osadzający się na katalizatorze azotan amonowy.

Sposób według wynalazku wykorzystuje ten sam katalizator, ale zmodyfikowany tj. z dodatkiem grafitu, który zapobiega tworzeniu się i osadzaniu azotanu amonowego.

W sposobie według wynalazku przez wprowadzenie do katalizatora do 0,5% grafitu azotan i azotyn amonowy występują jako związki przejściowe, które nie gromadzą się w przestrzeni reakcyjnej lecz rozkładają się przed osadzeniem na katalizatorze.

Azotan amonowy może być z katalizatora usunięty między innymi przez rozkład termiczny prowadzony w temperaturach powyżej 520 K.

W sposobie według wynalazku azotan i azotyn amonowy nie osadzają się na katalizatorze. W procesie według wynalazku zapotrzebowanie na energię cieplną jest mniejsze, ponieważ nie zachodzi konieczność rozłożenia gromadzonych osadów.

Wymagana temperatura dla przeprowadzenia reakcji jest wystarczająca, jeśli gazy odlotowe z instalacji kwasu azotowego skieruje się bezpośrednio do reaktora redukcji.

W opisie patentowym PRL nr 116 041 gazy zawierające tlenki azotu poddaje się częściowej redukcji na warstwie spalonego węgla lub koksu w temperaturze powyżej 870 K, całkowita redukcja następuje w drugim etapie z zastosowaniem katalizatora platynowego lub palladowego w temperaturze 570-1070 K bez użycia amoniaku jako reduktora. Produkty reakcji selektywnej redukcji tlenków azotu i pary wodnej nie stanowią wtórnego zagrożenia dla środowiska.

Niżej podane przykłady bliżej objaśniają sposób według wynalazku.

Przykład I. Z roztworu zawierającego 2,2 g azotanu kobaltowego i 8,1 g azotanu manganowego wytrącono roztworem wodorotlenku sodowego mieszaninę wodorotlenku kobaltowego i manganowego, którą następnie odsączono od roztworu, a osad po przemyciu wodą wysuszono w temperaturze 393 K i następnie rozdrobniono.

Rozdrobniony proszek sprasowano z dodatkiem sproszkowanego grafitu w ilości 0,5% pod ciśnieniem $4,3 \cdot 10^2$ MPa na tabletki o wymiarach $d = 5$ mm i $h = 5$ mm, po czym umieszczono w reaktorze, przez który przepuszczano gazy o temperaturze 473 K zawierające 0,05% objętościowych mieszaniny tlenku azotu i dwutlenku azotu, 90% azotu, 3% tlenu i 6,9% pary wodnej wraz z czynnikiem redukującym w ilości 1,1 mola amoniaku na mol mieszaniny tlenków azotu. Sprawność redukcji tlenków azotu do azotu wynosiła w warunkach reakcji 97%, a stopień przemiany amoniaku wynosił 90% przy obciążeniu katalizatora gazami równym $44 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$.

Przykład II. Mieszaninę wodorotlenku manganu i wodorotlenku chromu strąca się amoniakiem z roztworu zawierającego 29,1 g $\text{Cr}/\text{NO}_3/2$ i 22,7 g $\text{Mn}/\text{NO}_3/2$. Po przemyciu wodorotlenki suszy się w 393 K. Wysuszoną masę rozdrabnia się do proszku, dodaje się 0,5% sproszkowanego grafitu i tabletkuje się. Katalizator umieszcza się w reaktorze, przez który przepuszcza się gazy o temperaturze 461 K zawierające 1,93 g/m³ tlenku azotu, 3% objętościowych tlenu, 6% objętoś-

ciowych pary wodnej /resztę stanowi azot/ oraz amoniak w ilości stechiometrycznej, uzyskuje 99% stopień przemiany tlenku azotu i 98% stopień przemiany amoniaku przy obciążeniu katalizatora równym $36 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$.

Przykład III. Przemysłowy katalizator miedziowo-manganowy produkowany w Inowrocławiu rozdrabnia się do proszku, dodaje się 0,5% grafitu i tabletkuje się na tabletki o wymiarach $d = 5 \text{ mm}$, $h = 5 \text{ mm}$. Katalizator umieszcza się w reaktorze, przez który przepuszcza się gazy o temperaturze 483 K, zawierające $13,3 \text{ g/m}^3$ tlenku azotu, 2% objętościowych tlenku, 6% objętościowych pary wodnej /pozostałość stanowi azot/ wraz z czynnikiem redukującym w ilości 0,8 mola amoniaku na mol tlenku azotu. Stopień przemiany tlenku azotu do azotu wynosi 95%, a amoniaku 94% przy obciążeniu katalizatora równym $50 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób katalitycznej redukcji tlenków azotu w gazach odlotowych z wytwórni kwasu azotowego polegający na redukcji tlenków azotu amoniakiem w temperaturze 370-500 K w obecności katalizatora w postaci mieszaniny tlenków metali jak mangan, miedź, chrom, kobalt, **znamienny tym**, że gazy odlotowe o temperaturze 440-500 K zawierające mieszaninę tlenków azotu w ilości 0,01-0,5% objętościowych oraz tlenu w ilości mniejszej od 3% objętościowych oraz amoniaku w ilości 0,8-1,1 mola amoniaku na 1 mol mieszaniny tlenków azotu przepuszcza się przez warstwę kontaktu, którego aktywną część stanowi tlenkowy katalizator manganowo-miedziowy, manganowo-chromowy lub manganowo-kobaltowy z dodatkiem do 0,5% grafitu w masie, przy czym katalizator korzystnie osadzony jest na nośniku $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ lub innym.