



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP B 01 D / 293 772 1
(31) A2462/85

(22) 21.08.86
(32) 22.08.85

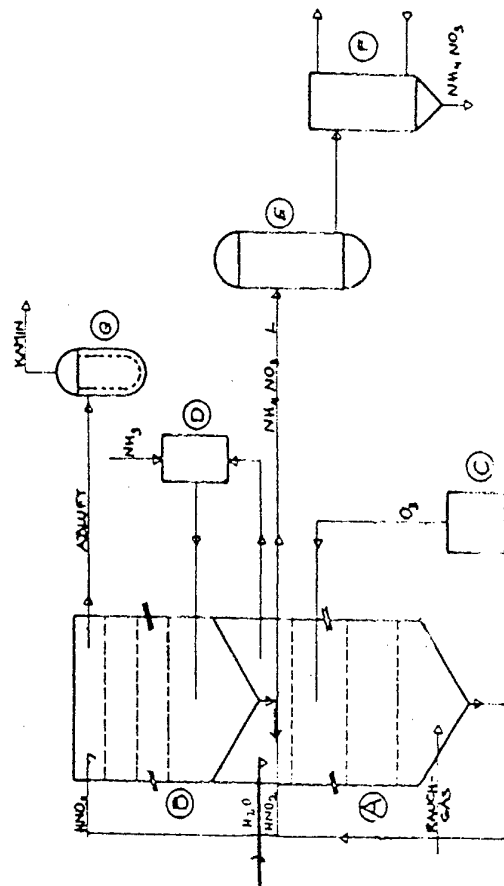
(44) 02.09.87
(33) AT

(71) siehe (73)
(72) Schmid, Peter J.; Kranebitter, Franz, Dr.; Panning, Peter, AT
(73) Envirotec AG, Vaduz, LI

(54) Verfahren zur Entfernung und Verwertung von Stickoxiden in Rauchgasen

(55) Einfaches verbessertes Verfahren zur Entfernung von Stickoxiden aus Gasen.

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung und Verwertung von in Gasen, insbesondere Rauchgasen, vorliegenden Stickoxiden durch Oxydation derselben und nachfolgender Umsetzung der erhaltenen Lösungen zu Nitraten, wobei erfindungsgemäß die Oxydation unter Bildung einer grenzflächenaktiven dynamischen Schaumphase vor sich gehen gelassen wird, die durch intensiven Gas-Flüssigkeitskontakt bewirkt wird. Figur



Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung von Stickoxiden aus Gasgemischen, insbesondere Rauchgasen oder anderen Abgasen, z. B. derjenigen, die bei der Herstellung von Salpetersäure entstehen.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es sind viele Verfahren bekannt, nach welchen das in solchen Gasen vorliegende, in Wasser nur sehr wenig lösliche Stickstoffmonoxid mittels Sauerstoff oder Ozon zum Stickstoffdioxid oxydiert wird und dann das so gebildete Stickstoffdioxid gemeinsam mit den in den betreffenden Gasen noch vorhandenen Stickstoffoxiden durch wäßrige Absorption entfernt wird.

Die in Betrieb stehenden Anlagen, bei denen derartige Abgase gebildet werden, zeigen jedoch, daß sich diese bekannten Verfahren in der Industrie nicht durchsetzen konnten.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines verbesserten Verfahrens zur Entfernung von Stickoxiden aus Rauchgasen und deren Verwertung.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine verbesserte Technologie zur Entfernung von Stickoxiden aus Rauchgasen und zu deren Verwertung zur Verfügung zu stellen.

Die Erfindung bietet ein Verfahren, nach welchem über 90 und bis zu 99,5 % der in den Gasen vorliegenden Stickoxide in einem Arbeitsgang nicht nur aus den Gasen entfernt werden, sondern im Sinne eines Recycling-Prozesses zu gut verwendbaren Nitraten umgewandelt werden. In erfindungsgemäß behandelten Gasen verbleiben etwa 50 ppm Stickoxide oder bei Inkaufnahme größerer Energieverluste auch noch weniger Stickoxide. Dieses Verfahren bietet daher einen sehr effektiven Umweltschutz.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Entfernung und Verwertung von in Gasen, insbesondere Rauchgasen, vorliegenden Stickoxiden durch Oxydation derselben in einer Gas-Flüssigkeits-Phase und Umsetzung der erhaltenen Lösungen zu Nitraten ist dadurch gekennzeichnet, daß die Oxydation der Gase und die Nitratbildung unter Kreislaufführung in einem Arbeitsgang erfolgt, wobei die Oxydation der Gase, die gewünschtenfalls zunächst über die Umsetzung von NO zu NO₂ bewirkende Katalysatoren geleitet worden waren, unter Zuleitung von Luft, Sauerstoff oder Ozon oder Gemischen letzterer Gase und Wasser bei intensivem Gas-Flüssigkeits-Phasenkontakt unter Bildung einer grenzflächenaktiven dynamischen Schaumphase vor sich gehen gelassen wird, die sich bildende HNO₃/HNO₂-Lösung im Gegenstrom zu den stickstoffhaltigen Gasen zirkulieren gelassen und diese Lösung mit einer Base, vorzugsweise Ammoniak unter Bildung eines Nitrates umgesetzt wird, wobei das so erhaltene Nitrat abgeleitet wird.

Katalysatoren, die zur Oxydation von NO zu NO₂ verwendet werden, sind bekannt, vgl. z. B. Ch. Chu et al. Eng. Prog. 57,(67) 51 (1961).

Die Einhaltung eines möglichst intensiven Gas-Flüssigkeit-Phasenkontaktes bei möglichst geringem Druckverlust ermöglicht die Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in industriellem Ausmaß. Zur Erzielung dieses Effektes eignet sich insbesondere eine Vorrichtung, die in der veröffentlichten PCT-Anmeldung WO 82/03184 (veröffentlicht als EP-PS Nr. 73601, 16.3.1983) beschrieben ist. Bei Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine solche oder eine dieser ähnliche Vorrichtung bevorzugt eingesetzt.

Bei solchen Vorrichtungen bestehen die Böden aus Kippelmenten, die mit Gegengewichten versehen sind, welche mithelfen, ~~einen hydrostatischen~~ Druck der darüber lastenden Flüssigkeitssäule zu überwinden. Die Höhe der Schaumphase ist 30 cm, wobei der hydrostatische Druckverlust 0,06 bis 0,07 bar pro Kontaktboden beträgt.

Bei Verwendung von Ozon oder ozonisierter Luft geht die Oxydation schneller vor sich als bei Verwendung von Sauerstoff. Ob Ozon eingesetzt werden soll, wird von wirtschaftlichen Erwägungen abhängig sein.

Die Umsetzung der Salpetersäure mit Ammoniak wird vorzugsweise bei über 75 °C gelegenen Temperaturen durchgeführt, weil dann das Ammoniumnitrit zu Stickstoff und Wasser zerfällt und hierdurch der Entstickungsgrad verbessert wird.

Bei Verwendung von Ammoniak erhält man das als Düngemittel verwendbare Ammoniumnitrat. Bei Nachfrage nach Natrium oder Kalziumnitrat kann jedoch anstelle von Ammoniak, Natrium- oder Kalziumhydroxid eingesetzt werden.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an einem Beispiel näher erläutert.

Die beiliegende Zeichnung zeigt in schematischer Darstellung eine bevorzugte Ausführungsweise des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Voroxydation

Ein Teil der stickstoffhaltigen Gase (z. B. Rauchgas oder Abgase einer HNO_3 -Fabrikation) wird durch katalytische Oxydation zu NO_2 oxydiert.

Oxydationskreislauf unter Verwendung von O_2 oder O_3 :

Die sich bei der Oxydation bildende verdünnte $\text{HNO}_3/\text{HNO}_2$ -Lösung zirkuliert in dem Reaktionsraum A im Gegenstrom über intensiv wirkende Phasenkontaktelemente mit den stickstoffhaltigen Gasen, wobei das wasserlösliche NO_2 ausgewaschen wird. Dabei entsteht HNO_3 , welche durch Wasserzusatz auf konstanter Konzentration gehalten wird, z. B. 50 %. Der Restanteil NO wird in den letzten Phasenkontaktböden mittels O_2 oder O_3 (O) oder einem Gemisch von O_2 und O_3 zu NO_2 bzw. N_2O_5 oxydiert und ausgewaschen.

Salzkreislauf:

Ein Teilstrom der kontinuierlich entstehenden $\text{HNO}_3/\text{HNO}_2$ -Lösung wird im Gegenstrom zu dem bereits weitgehend entstickten Gas in den Reaktionsraum B umgeleitet. Durch Zusatz von

NH_3 (aus D) reagiert die $\text{HNO}_3/\text{HNO}_2$ -Lösung zu $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{NH}_4\text{O}_2$, ein Teil des restlichen NO-Gehaltes im Gas reagiert mit vorliegendem NO_2 und NH_4OH zu NH_4NO_2 , das bei über 75°C gelegenen Temperaturen zu $\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ zerfällt. Die NH_4NO_3 -Lösung wird aus diesem Kreislauf kontinuierlich über den Verdampferturm E und dem Trockenturm F abgeführt; die Abluft wird durch das Ammoniakfilter G abgeleitet.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Entfernung und Verwertung von in Gasen, insbesondere in Rauchgasen, vorliegenden Stickoxiden durch Oxydation derselben in einer Gas-Flüssigkeit-Phase und Umsetzung der erhaltenen Lösungen zu Nitraten, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxydation der Gase und die Nitratbildung unter Kreislaufführung in einem Arbeitsgang erfolgt, wobei die Oxydation der Gase, die gewünschtenfalls zunächst über die Umsetzung von NO zu NO_2 bewirkende Katalysatoren geleitet worden waren, unter Zuleitung von Luft, Sauerstoff oder Ozon oder Gemischen letzterer Gase und Wasser bei intensivem Gas-Flüssigkeits-Phasenkontakt unter Bildung einer grenzflächenaktiven dynamischen Schaumphase vor sich gehen gelassen wird, die sich bildende $\text{HNO}_3/\text{HNO}_2$ -Lösung im Gegenstrom zu den stickstoffhaltigen Gasen zirkulieren gelassen und diese Lösung mit einer Base, vorzugsweise Ammoniak, unter Bildung eines Nitrates umgesetzt wird, wobei das so erhaltene Nitrat abgeleitet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung der Salpetersäure mit Ammoniak bei 75°C übersteigenden Temperaturen durchgeführt wird.

Hier: 1 BlattZeichnung

