49

POPIS OBJEVU
K DIPLOMU ČÍS.

Přihlášeno: 14.10.81 (PO 74-81)

Právo přednosti od 14.10.81 pro bod 1 definice,
od 31.03.67 pro bod 2 definice
(J.of Catalysis 7,279,1967),
od 25.11.74 pro bod 3 definice
(Chem.průmysl 24, 545,1974)

Zveřejněno ve výše cit. publikacích
a Chem.listy, 3,1985

MDT
541.128.

Uděleno: 07. 12. 89

Vydáno:

Autoři objevu: Markvart Miroslav ing., Praha
Pour Vladimír doc.ing.CSc., Praha

Název objevu: Urychlující vliv kyslíku na katalytickou redukci oxidu dusnatého amoniakem

Předmět objevu:

1. Jev při katalytické redukci oxidu dusnatého amoniakem, spočívající v urychlujícím vlivu kyslíku na uvedenou redukci probíhající na platině nebo/a oxidech obecných kovů, a to CuO, V_2O_5, Cr_2O_3, MoO_3, WO_3, MnO_2, Fe_2O_3, Co_3O_4.

2. Jev uvedený v bodě 1, spočívající v urychlujícím vlivu kyslíku na redukci probíhající na platině.

3. Jev uvedený v bodě 1, spočívající v urychlujícím vlivu kyslíku na redukci probíhající na oxidech obecných kovů, a to CuO, V_2O_5, Cr_2O_3, MoO_3, WO_3, MnO_2, Fe_2O_3, Co_3O_4.

- - -

Nejúčinnější metodou odstraňování toxických oxidů dusíku z exhalací je jejich katalytická redukce na elementární dusík. Jako redukčního činidla je možno použít například vodíku, oxidu uhelnatého, metanu či jejich směsí. Nevýhodou uvedených činidel je skutečnost, že reagují nejprve s kyslíkem, který je v odpadních plynech přítomen obvykle ve značném přebytku vzhledem k oxidům dusíku, a teprve potom s oxidy dusíku. Zcela vyjímečné postavení jako redukovadlo zaujímá amoniak, který na vhodném katalyzátoru a za vymezených reakčních podmínek reaguje přednostně s oxidy dusíku a jen v malé míře s kyslíkem. S použitím amoniaku lze tedy redukovat oxidy dusíku selektivně.

Na možnost využití katalytické reakce oxidů dusíku s amoniakem pro jejich odstraňování z odpadních plynů výroby kyseliny dusičné poprvé upozornili H.C.Andersen, W.J.Green a D.R.Steel (Ind.Eng.Chem. 53, 199 (1961)). Selektivita reakce a vliv kyslíku na její průběh však nebyly blíže uvažovány.

V jediné, do té doby zveřejněné kinetické studii reakce oxidu dusnatého s amoniakem na platinovém vlákně se soudí, že kyslík reakci inhibuje tím, že se přednostně adsorbuje na povrchu platiny (Michailova E.A.: Acta Physicochim. USSR 10, 653 (1939)).

Studie vlivu kyslíku na katalytickou redukci oxidu dusnatého amoniakem, provedená autory objevu, však prokázala, že kyslík naopak reakci výrazně urychluje.

Podstata objevu spočívá v tom, že bylo zjištěno, že kyslík významným způsobem urychluje reakci NO s NH_3 katalyzovanou platinou a oxidy některých obecných kovů (CuO, V_2O_5, Cr_2O_3, MoO_3, WO_3, MnO_2, Fe_2O_3, Co_3O_4).

Vliv kyslíku na reakci oxidu dusnatého s amoniakem byl sledován na Pt/Al_2O_3 katalyzátoru v průtočném integrálním reaktoru za atmosferického tlaku. Katalyzátor byl připraven impregnací Al_2O_3 roztokem kyseliny chloroplatičité o takové koncentraci, aby po redukci katalyzátor obsahoval 1% Pt. Redukce se prováděla vodíkem při 350°C po dobu 3 hod. Celkový povrch katalyzátoru, stanovený metodou BET s adsorpcí dusíku, činil 145 m^2/g.

Za standardních reakčních podmínek, zaručujících průběh reakce v kinetické oblasti, byla sledována teplotní závislost konverze oxidu dusnatého (t.j. procentického podílu zreagovaného NO z původního množství NO) za přítomnosti i nepřítomnosti kyslíku. Složení plynné směsi na vstupu do reaktoru bylo 0,4 obj.% NO a 0,4 obj.% NH_3 nebo 0,4 obj.% NO, 0,4 obj.% NH_3 a 3 obj.% O_2, zbytek byl vždy dusík. Celkový průtok plynů činil 30 Nl směsi/hod.g katalyzátoru. Kyslík byl do směsi přiváděn bezprostředně před reaktorem, aby se vyloučila možnost oxidace oxidu dusnatého.

Z naměřených závislostí, znázorněných na obr.1, je zřejmé, že stejné konverze oxidu dusnatého lze za přítomnosti O_2 dosáhnout při podstatně nižší reakční teplotě, než v jeho nepřítomnosti. Zatímco za nepřítomnosti O_2 se například 50% konverze oxidu dusnatého dosáhne za daných reakčních podmínek při teplotě asi 250°C, sníží se teplota reakce za přítomnosti 3 obj.% O_2 v plynné směsi za jinak stejných podmínek na asi 190°C. Z toho vyplývá, že kyslík významně zvyšuje reakční rychlost studované reakce.

Vliv kyslíku na průběh reakce je dobře patrný též z obr.2, znázorňujícího vliv obsahu O_2 na konverzi NO při reakční teplotě 190°C, na platinovém katalyzátoru s obsahem 1 hmot.% Pt, za jinak stejných reakčních podmínek jak uvedeno výše.

Jak je zřejmé, ovlivňuje přítomnost kyslíku rychlost reakce velmi výrazně, zejména v oblasti jeho nízkých koncentrací.

Na základě tohoto poznatku byl rovněž navržen možný mechanismus redukce oxidu dusnatého, vycházející z předpokladu disociativní adsorpce amoniaku a reakce kyslíku s některým z fragmentů disociace.

Později bylo zjištěno, že kyslík urychluje reakci oxidu dusnatého s amoniakem i na katalyzátorech na bázi oxidů některých obecných kovů, jmenovitě CuO, V_2O_5, Cr_2O_3, MoO_3, WO_3, Fe_2O_3, Co_3O_4, MnO_2, popřípadě jejich kombinací.

Obdobně jako u platinového katalyzátoru byl ověřován průběh reakce oxidu dusnatého s amoniakem jak za přítomnosti

kyslíku, tak za jeho nepřítomnosti. Měření se prováděla za atmosferického tlaku v průtočné aparatuře s integrálním izotermním reaktorem za podmínek, zajišťujících průběh reakce v kinetické oblasti. K měření bylo používáno navážky přibližně 1 g katalyzátoru o zrnění 0,5 až 1 mm a prostorová rychlost plynné směsi v reaktoru činila 30 000 h^{-1}. Obsah oxidu dusnatého ve vstupní směsi byl 0,4 obj.% a poměr přidávaného amoniaku k oxidu dusnatému byl roven 1. Nosným plynem byl čistý dusík zbavený kyslíku. Při sledování redukce NO za přítomnosti O_2 byl standardní obsah kyslíku ve směsi 3 obj.%.

Sledované katalyzátory byly připraveny nanesením aktivní složky na oxid hlinitý jako nosič. Nadrcený a tepelně zpracovaný nosič byl sycen roztokem ve vodě rozpustné soli aktivní složky, jež se při kalcinaci za přístupu vzduchu rozložila na těkavé látky a oxid příslušného kovu. Katalyzátory obsahovaly přibližně 10 hmot.% aktivní složky. U katalyzátorů, obsahujících oxidy dvou kovů, činil celkový obsah oxidů rovněž 10 hmot.% při jejich molárním poměru rovném 1.

Výsledky sledování aktivity uvedených katalyzátorů jsou znázorněny ve formě grafické závislosti konverze NO na reakční teplotě na obr.3 (za nepřítomnosti O_2) a obr.4 (za přítomnosti O_2).

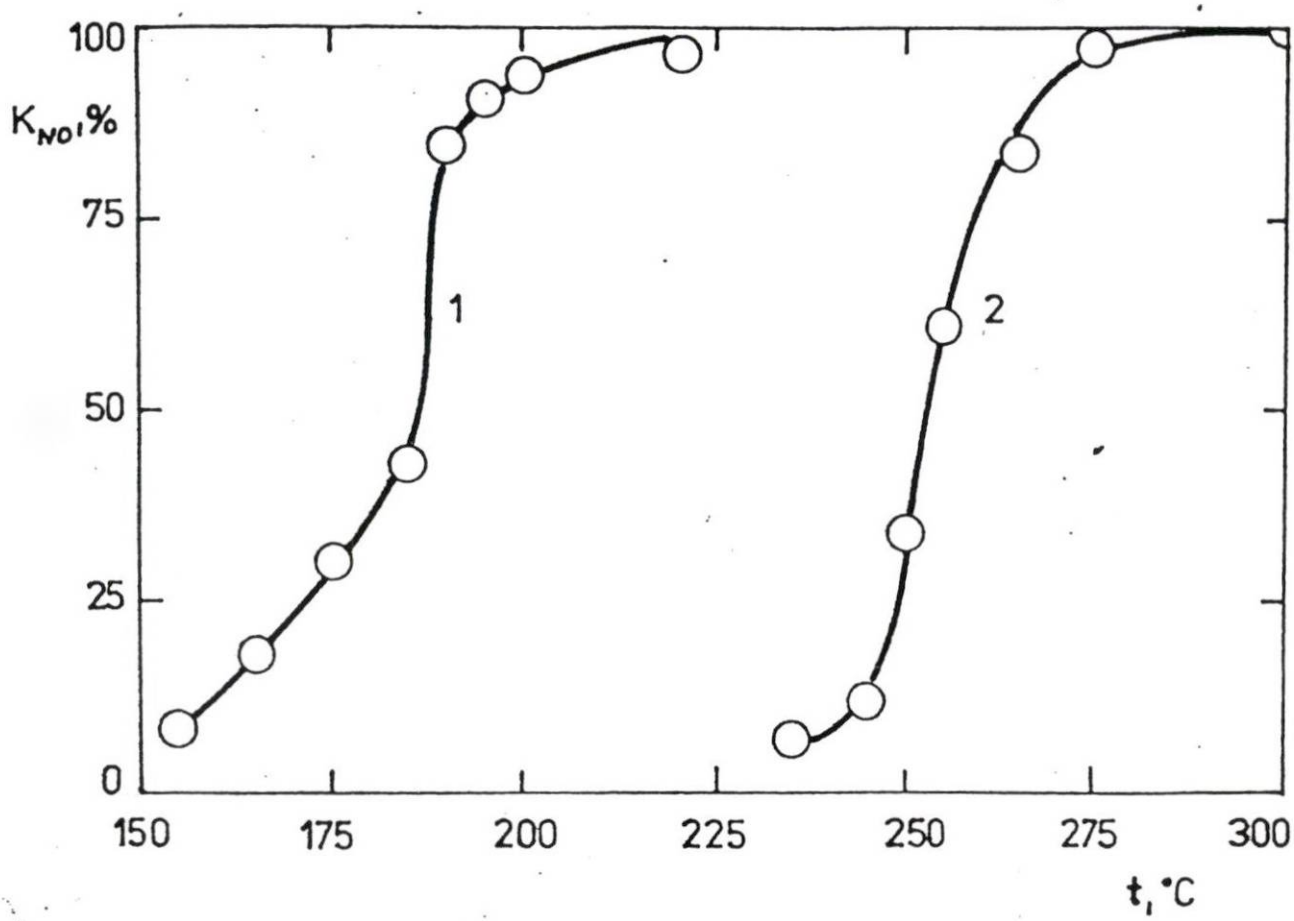
Z porovnání grafických závislostí vyplývá, že za přítomnosti kyslíku dochází i u oxidických katalyzátorů ke značnému zvýšení jejich aktivity.

Objev urychlujícího vlivu kyslíku na reakci oxidu dusnatého s amoniakem zásadním způsobem změnil nazírání na roli kyslíku v této reakci a podnítil intenzivní studium mechanizmu uvedené reakce.

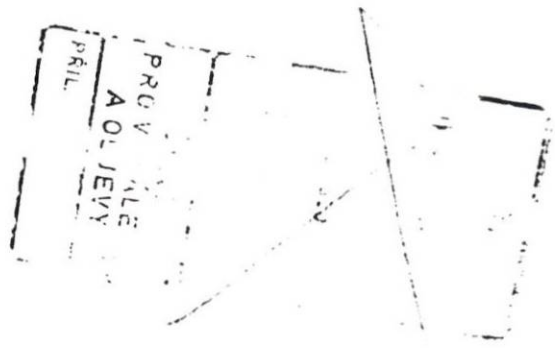
Urychlující vliv kyslíku, popsaný poprvé autory objevu, je dnes obecně uznávaným faktem, potvrzeným pracemi mnoha dalších autorů (viz. např. Katzer J.R. ve sborníku The Catalytic Chemistry of Nitrogen Oxides, str. 133, Plenum Press, New York 1975, Ed.I.R.Klimisch; Larson J.G. a kol.: I&EC Prod.Res.Dev. 14, 268 (1975); Niiyama H. a kol.: J.Catal. 48, 201 (1977); Meier H. a Gut G.: Chem.Eng.Sci. 33, 123 (1978)).

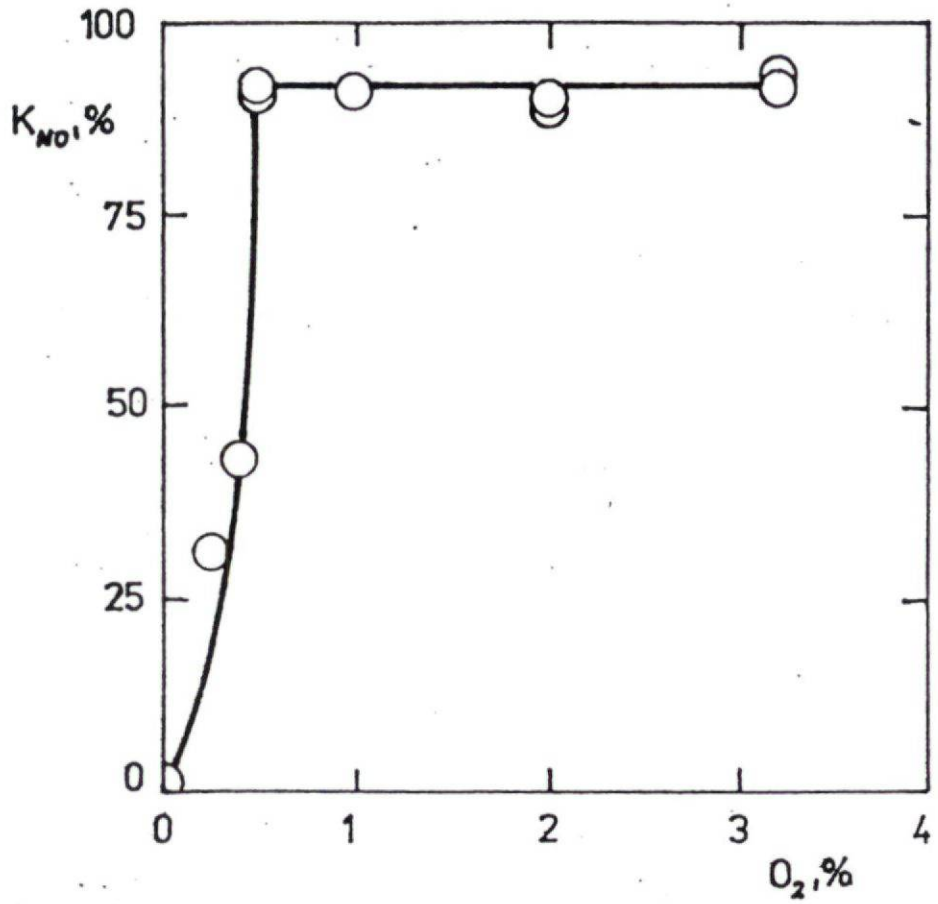
Urychlující vliv kyslíku při selektivní katalytické redukci je významným faktorem při praktické aplikaci metody selektivní redukce oxidů dusíku amoniakem. V současné době je metoda uplatňována provozně při odstraňování oxidů dusíku z odpadních plynů výroby kyseliny dusičné. Urychlení reakce oxidu dusnatého s amoniakem umožňuje podstatné snížení reakční teploty. Toto snížení přináší nejen zmenšení potřeby tepla k ohřevu plynů před redukcí, ale i zajištění požadované vysoké selektivity. Při vyšších teplotách může totiž kyslík reagovat ve zvýšené míře s amoniakem za vzniku dusíku, popřípadě až oxidu dusnatého, což vede ke snížení konverze oxidů dusíku.

Poznatky objevu zakládají podstatu vynálezů na něž byla udělena čs.A.O. č. 155 588 a 196 549.

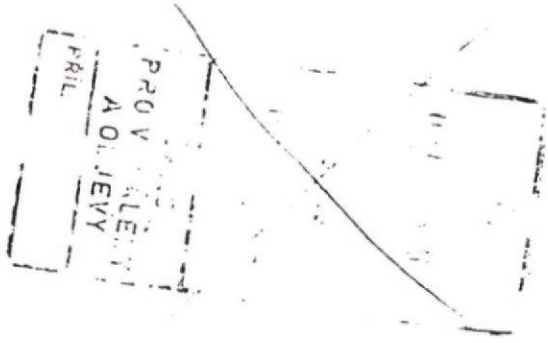


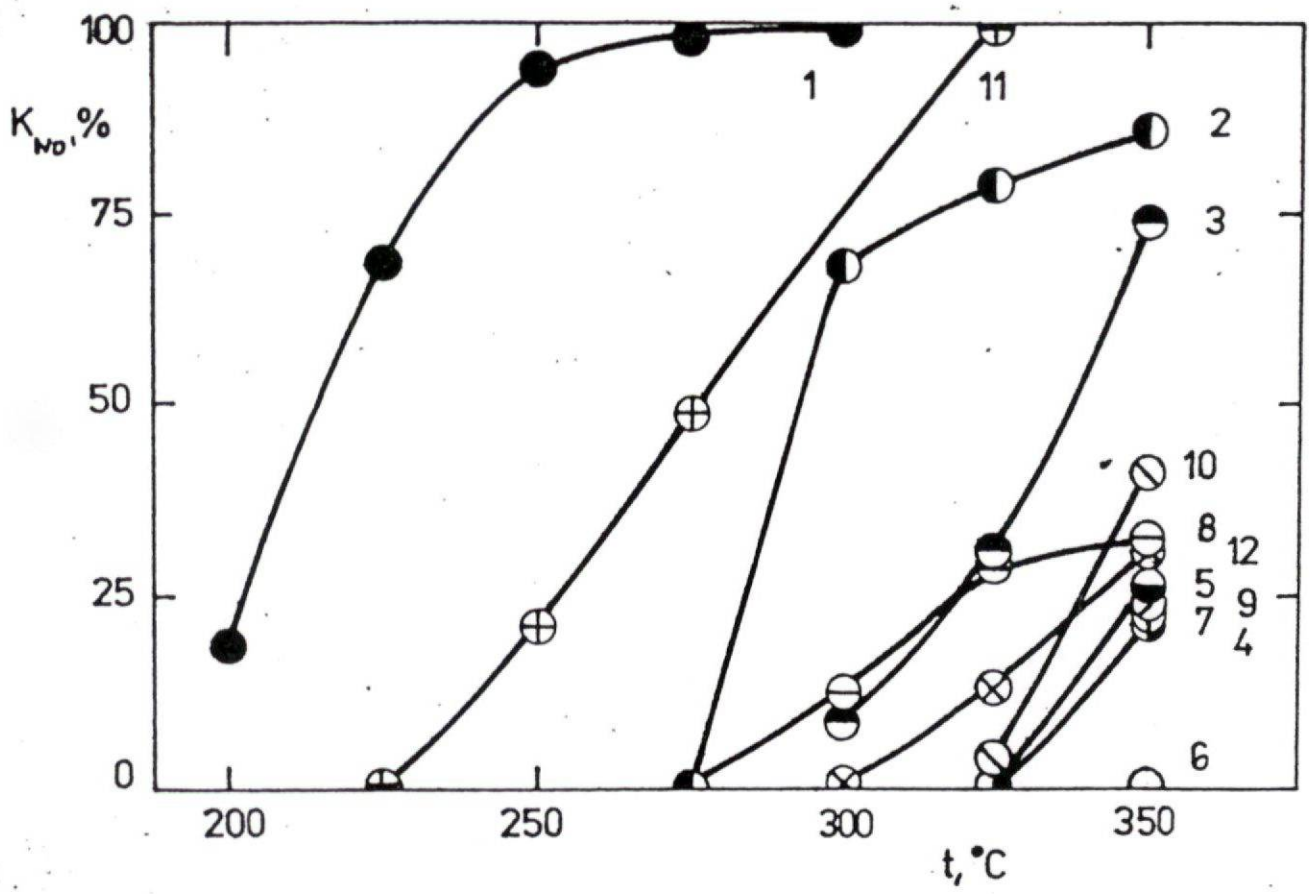
Obr. 1. Závislost konverze NO na reakční teplotě
1 - reakce za přítomnosti O_2
2 - reakce za nepřítomnosti O_2



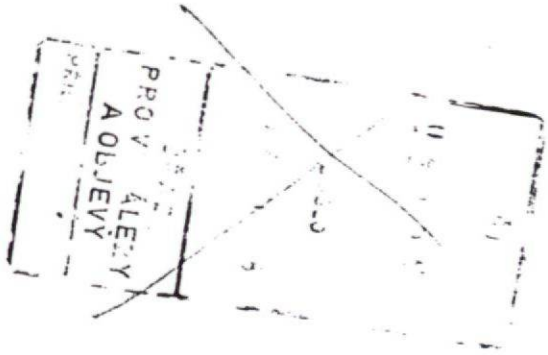


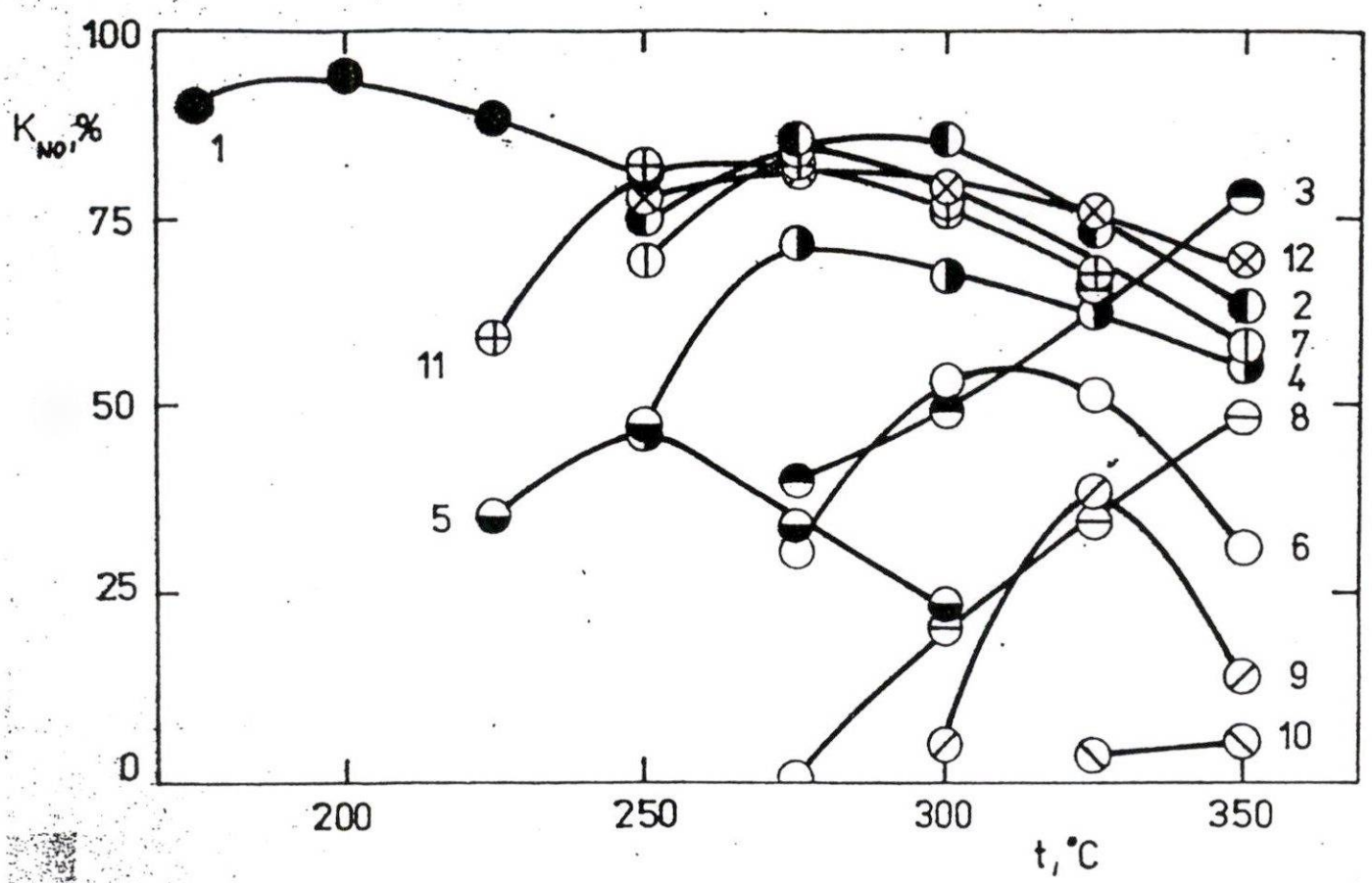
Obr. 2. Vliv obsahu kyslíku na konverzi NO





Obr.3. Teplotní závislost konverze NO pro různé katalyzátory za nepřítomnosti kyslíku
1: ● Pt; 2: ◐ CuO; 3: ◓ V_2O_5; 4: ◑ Cr_2O_3;
5: ◒ MoO_3; 6: ○ WO_3; 7: ⦶ MnO_2; 8: ⊖ Fe_2O_3;
9: ⊘ Co_3O_4; 10: ⊘ NiO; 11: ⊕ CuO/Cr_2O_3;
12: ⊗ MnO/Cr_2O_3





Obr. 4. Teplotní závislost konverze NO pro různé katalyzátory za přítomnosti kyslíku
1: ● Pt; 2: ◐ CuO; 3: ◓ V_2O_5; 4: ◑ Cr_2O_3;
5: ◒ MoO_3; 6: ○ WO_3; 7: ⊕ MnO_2; 8: ⊖ Fe_2O_3;
9: ⊘ Co_3O_4; 10: ⊗ NiO; 11: ⊕ CuO/Cr_2O_3;
12: ⊗ MnO/Cr_2O_3

