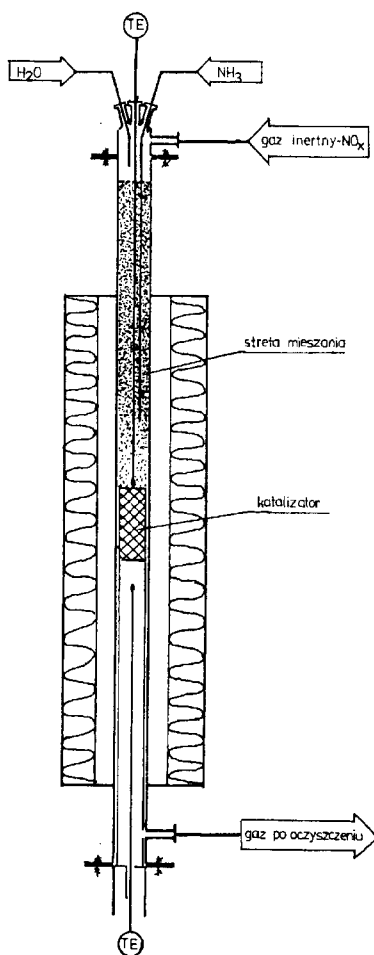
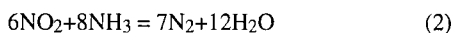
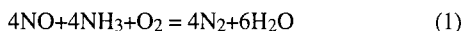


Józef Kuropka

Badania redukcji tlenków azotu amoniakiem na katalizatorach ziarnistych

Obecnie w wielu krajach uprzemysłowionych do usuwania tlenków azotu z gazów spalinowych największe zastosowanie znajduje selektywna redukcja katalityczna (SCR), która polega na wykorzystaniu amoniaku jako gazu redukującego w obecności katalizatora [1–3], przy czym proces redukcji tlenków azotu przebiega według następujących równań [1]:



Rys. 1. Schemat reaktora do selektywnej redukcji katalitycznej tlenków azotu amoniakiem

Wydajność przemiany tlenków azotu w obojętne składniki atmosfery jest uzależniona od temperatury procesu, rodzaju katalizatora, stosunku molowego amoniak/tlenki azotu oraz natężenia przepływu gazu przez warstwę katalizatora [1]. W procesie tym są stosowane katalizatory metaliczne, ziarniste i monolityczne [1,4]. W wielu krajach – pomimo realizacji metody SCR w skali przemysłowej – w dalszym ciągu są prowadzone prace w celu określenia przydatności rozmaitych rodzajów katalizatorów do usuwania tlenków azotu z gazów spalinowych [3,6].

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań zmierzających do określenia wpływu podstawowych parametrów wpływających na sprawność redukcji tlenków azotu na katalizatorach ziarnistych [7].

Metodyka badań i aparatura

Proces redukcji tlenków azotu amoniakiem prowadzono w reaktorze z katalizatorem umieszczonym w piecu elektrycznym (rys. 1.). Reaktor stanowiła rura metalowa o średnicy wewnętrznej 0,027 m i wysokości 0,9 m. Do regulacji temperatury procesu w reaktorze zainstalowano termopary Pt100.

Analizę tlenków azotu przed i po redukcji katalitycznej prowadzono na analizatorze NO/NO_x firmy TECAN, natomiast zawartość amoniaku w gazie po reaktorze sprawdzano w płuczkach absorpcyjnych wypełnionych roztworem kwasu fosforowego, który następnie analizowano przy pomocy elektrody jonoselektywnej na jonometrze mikrokomputerowym.

Do badań selektywnej redukcji katalitycznej tlenków azotu zastosowano następujące krajowe katalizatory ziarniste: platynowy, platynowy stabilizowany barem oraz miedziowo-kobaltowy, umieszczone na nośniku Al₂O₃ o średnicy 0,0025 m i objętości 0,01 dm³. Sprawność redukcji tlenków azotu (%) obliczano z zależności:

$$\eta = 100(\text{NO}_{xp} - \text{NO}_{xk})/\text{NO}_{xp}$$

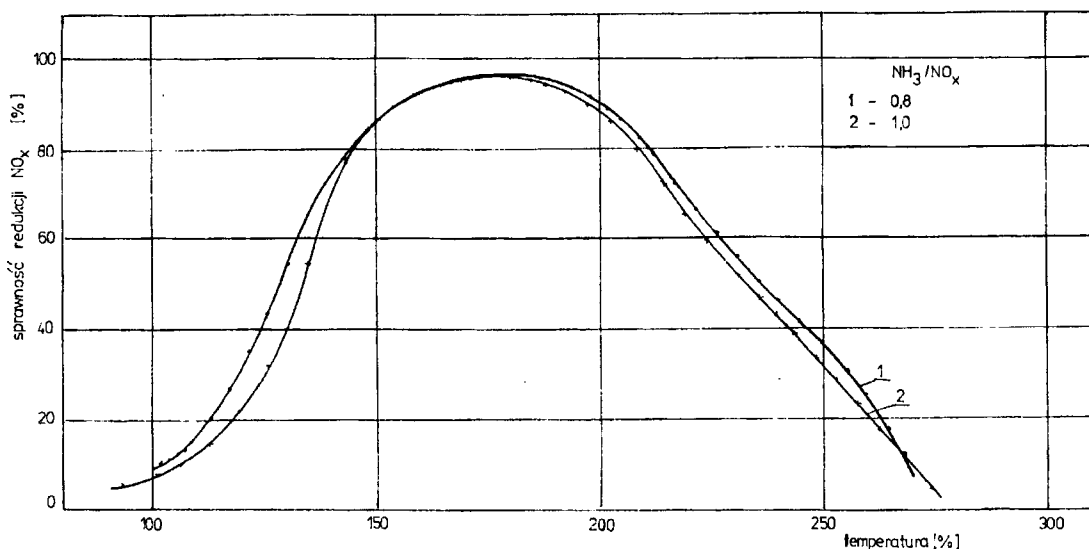
gdzie:

NO_{xp} – stężenie NO_x w gazie przed reaktorem (ppm),

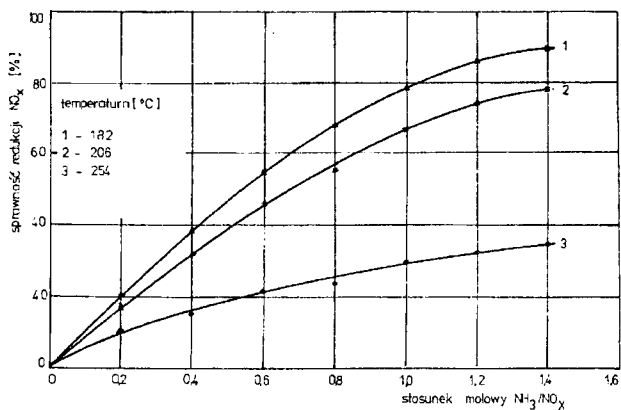
NO_{xk} – stężenie NO_x w gazie po reaktorze (ppm).

Warunki doświadczeń były następujące:

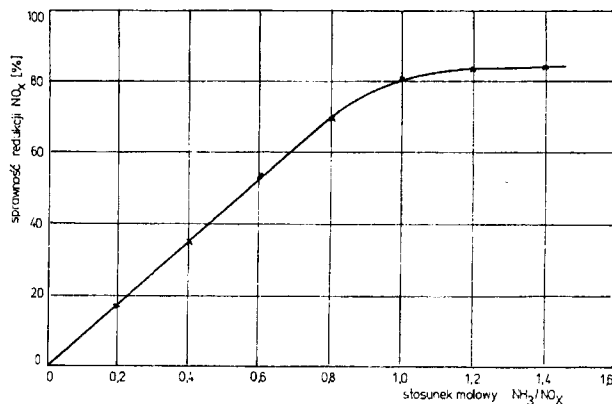
- objętościowe natężenie przepływu gazu: 0,15 m³/h,
- obciążenie katalizatora: 15.000 h⁻¹,
- skład gazu: N₂=95 % obj., O₂=5 % obj., NO_{xp}=NO=400 ppm,
- stosunek molowy NH₃/NO_x: 0,2+1,4,
- zakres temperatur procesu: 100+360 °C.



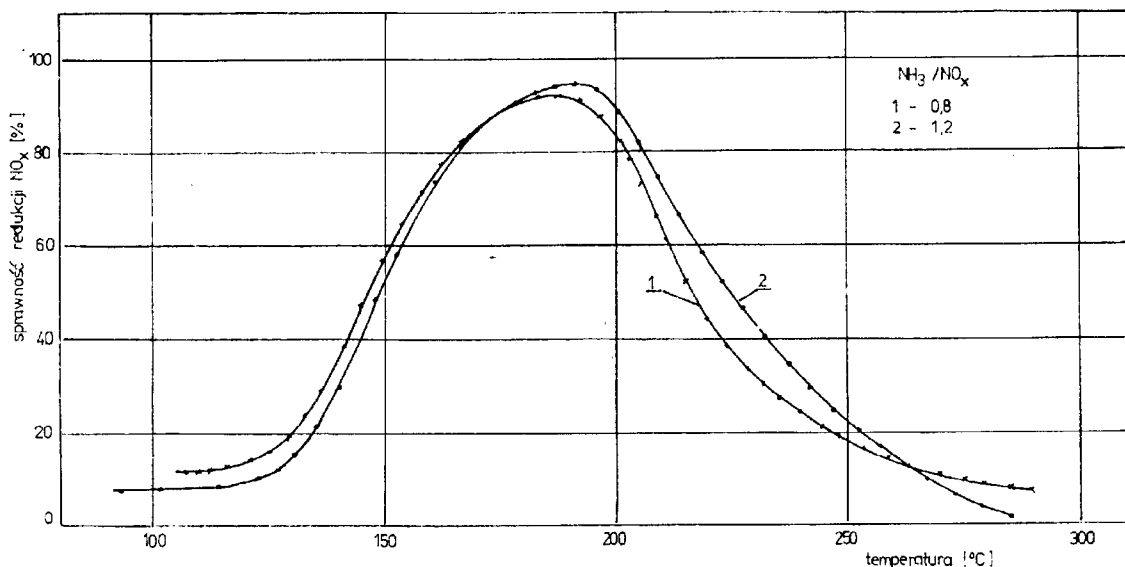
Rys.2. Sprawność redukcji tlenków azotu na katalizatorze platynowym w zależności od temperatury procesu



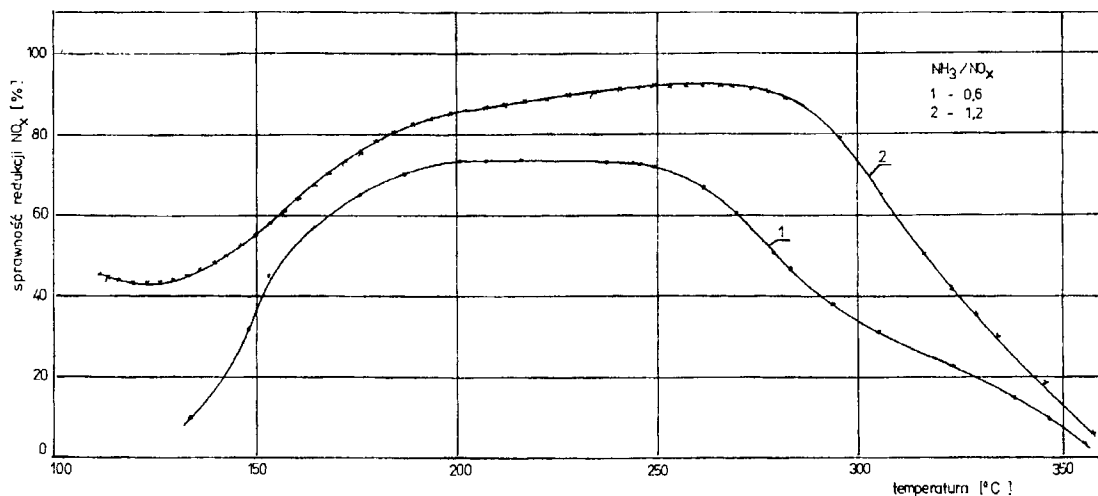
Rys.3. Sprawność redukcji tlenków azotu na katalizatorze platynowym w zależności od stosunku molowego NH_3/NO_x



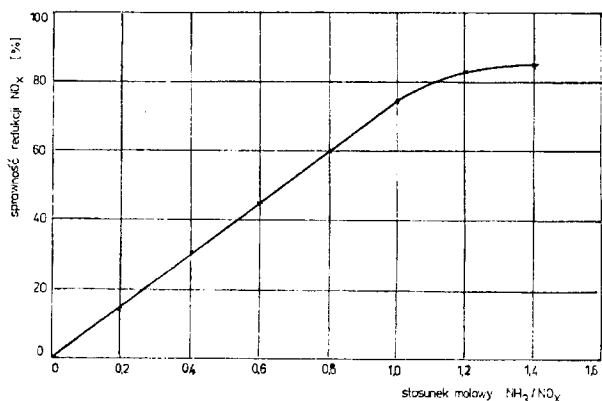
Rys.5. Sprawność redukcji tlenków azotu na katalizatorze platynowym stabilizowanym barem w temperaturze 193 °C w zależności od stosunku molowego NH_3/NO_x



Rys.4. Sprawność redukcji tlenków azotu na katalizatorze platynowym stabilizowanym barem w zależności od temperatury procesu



Rys.6. Sprawność redukcji tlenków azotu na katalizatorze miedziowo-kobaltowym w zależności od temperatury procesu



Rys.7. Sprawność redukcji tlenków azotu na katalizatorze miedziowo-kobaltowym w temperaturze 185 °C w zależności od stosunku molowego NH_3/NO_x

Wyniki badań

Katalizator platynowy

Z przebiegu zależności sprawności redukcji tlenków azotu od temperatury procesu, przy stałym stosunku molowym amoniak/tlenki azotu (rys.2) widać, że w przebadanym zakresie temperatur katalizator platynowy pracuje skutecznie w temperaturach od 150 do 200 °C. Uzyskano wówczas ponad 90-procentową sprawność redukcji tlenków azotu. Wpływ stosunku molowego amoniak/tlenki azotu na sprawność redukcji tlenków azotu, przy stałej temperaturze procesu, pokazano na rysunku 3.

Z przebiegu krzywych widać, że sprawność redukcji tlenków azotu amoniakiem na tym katalizatorze rośnie wraz ze wzrostem stosunku molowego NH_3/NO_x do wartości 1,3÷1,4. Powyżej tej wartości dalsze zwiększanie zużycia amoniaku nie poprawia sprawności procesu. Z przedstawionych zależności widać ponadto, że katalizator ten pracuje skutecznie w określonym zakresie temperatur, natomiast powyżej i poniżej tego zakresu traci swoją aktywność.

Katalizator platynowy stabilizowany barem

Interpretację graficzną wyników badań na katalizatorze platynowym stabilizowanym barem przedstawiono na wykresie zależ-

ności sprawności redukcji tlenków azotu od temperatury procesu (rys.4) oraz na wykresie zależności sprawności redukcji tlenków azotu od stosunku molowego NH_3/NO_x (rys.5).

Z zależności przedstawionej na rysunku 4 widać, że w przebadanym zakresie temperatur katalizator platynowy stabilizowany barem pracuje skutecznie w temperaturach od 160 do 200 °C. Uzyskano wówczas ponad 90-procentową sprawność redukcji tlenków azotu, przy czym najwyższa sprawność procesu występowała dla stosunku molowego $\text{NH}_3/\text{NO}_x=0,8$ w temperaturach 161÷190 °C, zaś dla stosunku molowego $\text{NH}_3/\text{NO}_x=1,2$ – w temperaturach 178÷200 °C. Z przebiegu krzywej przedstawionej na rysunku 5 wynika, że sprawność redukcji tlenków azotu amoniakiem, przy stałej temperaturze procesu równej 193 °C, rośnie wraz ze wzrostem stosunku molowego NH_3/NO_x do wartości 1,2. Dalsze zwiększanie zużycia amoniaku nie poprawia sprawności redukcji tlenków azotu.

Katalizator miedziowo-kobaltowy

Wyniki tej serii badań przedstawiono na wykresie zależności sprawności redukcji tlenków azotu od temperatury procesu (rys.6) oraz na wykresie zależności sprawności redukcji tlenków azotu od stosunku molowego NH_3/NO_x (rys.7).

Z przebiegu krzywych przedstawionych na rysunku 6 widać, że katalizator miedziowo-kobaltowy pracuje skutecznie w temperaturach od 240 do 275 °C. Uzyskano wówczas dla stosunku molowego $\text{NH}_3/\text{NO}_x=1,2$ ponad 90-procentową sprawność redukcji tlenków azotu amoniakiem. Z zależności przedstawionej na rysunku 7 widać, że katalizator miedziowo-kobaltowy najskuteczniej pracuje dla stosunków molowych NH_3/NO_x w przedziale 1,2÷1,4.

Wnioski

1. Ziarniste katalizatory platynowe pracują skutecznie w zakresie temperatur od 150 do 200 °C. Stabilizacja katalizatora platynowego barem nie poprawia w istotny sposób sprawności procesu redukcji tlenków azotu amoniakiem.

2. Katalizator miedziowo-kobaltowy charakteryzuje się dużą aktywnością w stosunku do tlenków azotu w zakresie temperatur od 240 do 275 °C.

3. W warunkach doświadczeń stwierdzono dla wszystkich badanych katalizatorów, że sprawność procesu redukcji tlenków azotu

amoniakiem rośnie wraz ze wzrostem stosunku molowego amoniaku/tlenki azotu.

4. Najlepszą aktywność katalizatorów uzyskano dla stosunku molowego $\text{NH}_3/\text{NO}_x=1,2+1,3$, przy czym zwiększanie zużycia amoniaku powyżej wartości tego stosunku równej 1,4 nie poprawia sprawności redukcji tlenków azotu, lecz jedynie powoduje wzrost kosztów eksploatacyjnych procesu.

LITERATURA

1. J. KUROPKA: Oczyszczanie gazów odlotowych z zanieczyszczeń gazowych. Urządzenia i technologia. Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1991.

2. J. KUROPKA: Możliwość ograniczenia emisji tlenków azotu z procesów spalania paliw. Ochrona Środowiska, 1992, nr 1(45), ss. 9-12.
3. D. GLEICH: Ammoniak als Reduktionsmittel zur NO-Minderung in Rauchgasen. Brennstoff, Wärme, Kraft, 1987, nr 3(39), S. 99-106.
4. B. ENGLER, E. KOBERSTEIN: Katalysatoren in der Abgasreinigung. VDI-Berichta, 1989, nr 730, S. 97-119.
5. W. WEISWEILER et al.: Selektive katalytische Reduktion von Stickoxiden. Staub, Reinhaltung der Luft, 1988, nr 3(48), S. 119-126.
6. H. BOSCH, F. JANSSEN: Catalytic reduction of nitrogen oxides. Catalysis Today, 1988, No. 2(4), pp. 369-521.
7. J. KUROPKA: Badania selektywnej redukcji katalitycznej tlenków azotu. Raporty Inst. Inż. Ochr. Środow. PWr., 1992, nr SPR-3.

REDUCTION OF NITROGEN OXIDES WITH AMMONIA OVER GRANULAR CATALYSTS

Investigated was the selective reduction of nitrogen oxides with ammonia in the presence of platinum, barium-stabilized platinum, and copper-cobalt catalysts. The effect of some basic process parameters on the efficiency of nitrogen oxides removal was determined. Platinum contacts were found to be effective in the temperature range of 150 to 200 °C, whereas the copper-cobalt catalyst was the most active at a temperature ranging between

240 and 275 °C. The efficiency of the reduction process was found to increase with the increasing the NH_3/NO_x molar ratio, and the catalysts showed the highest activity at $\text{NH}_3/\text{NO}_x = 1.2$ to 1.3. Ammonia consumption greater than 1.4 did not affect the efficiency of the process; it only contributed to the rise of the operating costs.