



TECHNOLOGIE OCHRANY OVZDUŠÍ

Přednáška č. 8

- Přednášející: Ing. Marek Staf, Ph.D.

tel. 220 444 458; e-mail marek.staf@vscht.cz

budova A, ústav 216, č. dveří 162

Osnova přednášky



- Přehled tvorby azoxidu (antropogenní) mimo sektor energetiky
- Výroba dusíkatých hnojiv jako hlavní zdroj průmyslových emisí azoxidu
- Vztah technologie a konstrukce výroben kyseliny dusičné a emisí N_2O
- Možnost úpravy primárního katalyzátoru (platinových sít) za účelem snížení emisí
- Technické aspekty instalace speciálních katalyzátorů odstraňujících emise azoxidu

Vznik N₂O



■ Tvorba N₂O mimo spalovací procesy (Zdroj: EPA)

- Zemědělství: Největší zdroj – výroba a použití dusíkatých syntetických hnojiv;
Rozklad přírodního hnoje, kejdy a močoviny;
- Průmysl: Výroba kyseliny adipové a následná produkce polyamidů, např. nylonu (pozn. HNO₃ zahrnuta výše mezi syntetickými hnojivy);
- Přírodní emise N₂O: bakteriální rozklad dusíkatých sloučenin v půdě a v oceánech;
- Přirozená dekompozice uvolněného N₂O: metabolizován některými specializovanými bakteriemi, fotochemický rozklad za pomoci UV záření.

Nebezpečí emisí N₂O



- **Velmi významný skleníkový plyn**

- Průměrná životnost v atmosféře 114 let
- GWP(N₂O) pro horizont 100 let dle reportů IPCC:
 - 2. report uváděl GWP = 310
 - 4. report uváděl GWP = 298
 - 5. report uváděl GWP = 265
- Ve světě v režimu trvalého provozu cca 600 výroben KD
 - celkové emise N₂O odhadovány na 1,2·10⁶ t/rok
 - z pohledu skleníkového efektu srovnatelné s trvalým provozem 80·10⁶ osobních automobilů

K jakým účelům se využívá HNO_3



Kyselina dusičná

(bez rozlišení zředěné do 65 % hm. a koncentrované)

dusíkatá hnojiva (cca 70 % produkce)

dusičnan amonný, vápenatý, draselný a sodný

výbušniny (cca 10 % produkce)

dusičnan amonný

ostatní užití (cca 20 % produkce)

přímé užití, dusičnan sodný, kyselina adipová, nitrobenzen, dinitrotoluen

moření
oceli

oxidovadlo
pro silikáty

výroba
polymerů

výroba
anilínu

výroba
polyuretanů

V jaké formě je dusík v hnojivech



Nitrátový dusík



Amonný a amoniakální dusík



Amidový dusík



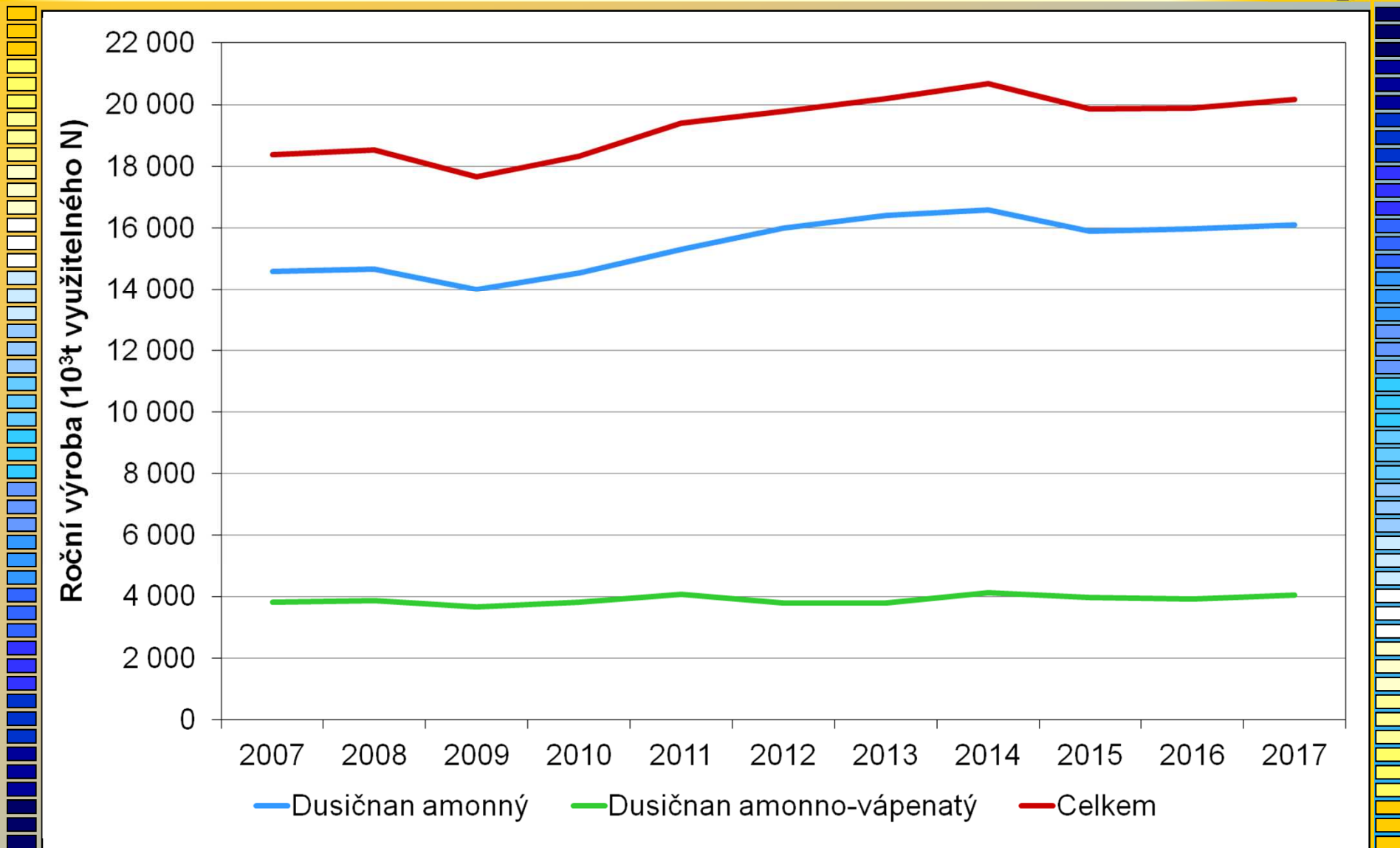
Více forem N současně



Formy N s pomalým účinkem

Močovinoaldehydová hnojiva

Světová výroba dusíkatých hnojiv



Výroba kyseliny dusičné



■ Princip výroby kyseliny dusičné

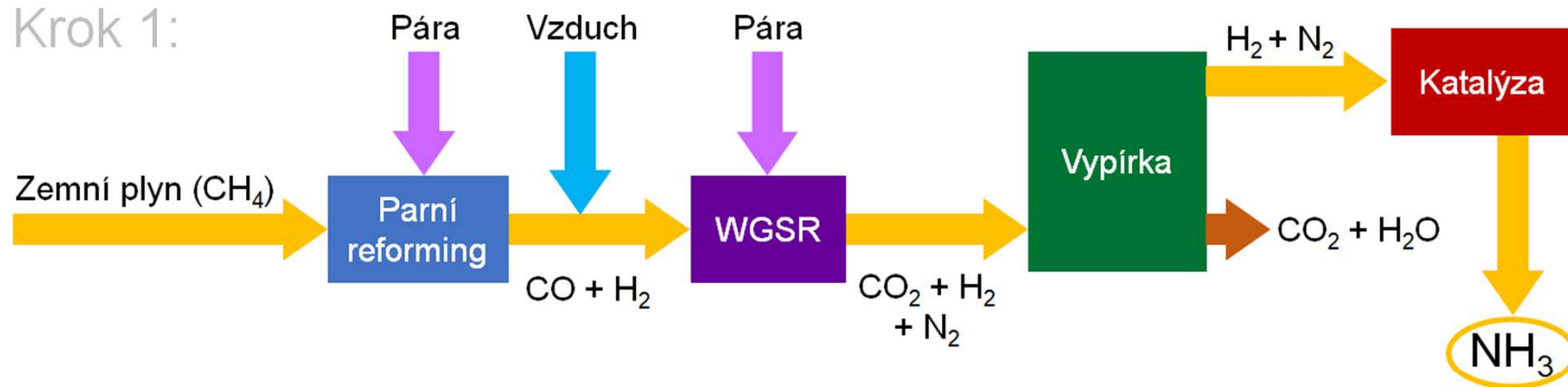
- Spalování směsi amoniak-vzduch za zvýšeného tlaku na platinovém katalyzátoru;
- Uvolněné teplo využito na výrobu procesní páry v kotli;
- Následná absorpce nitrosních plynů ve vodě (protiproudý absorbér);
- Přetlak uvolněn na konci expanzní turbínou (nebo u starších instalací spálení s methanem v plynové turbíně)

Výroba dusíkatých hnojiv

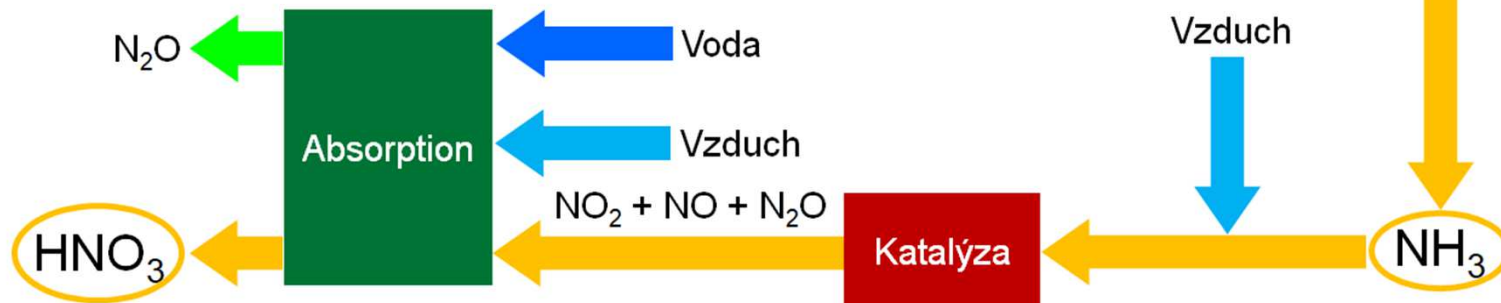


- **Proces zahrnuje dva kroky produkující skleníkové plyny**
 - Haber-Boschova syntéza amoniaku \Rightarrow emise CO_2
 - Ostwaldova syntéza kyseliny dusičné \Rightarrow emise N_2O

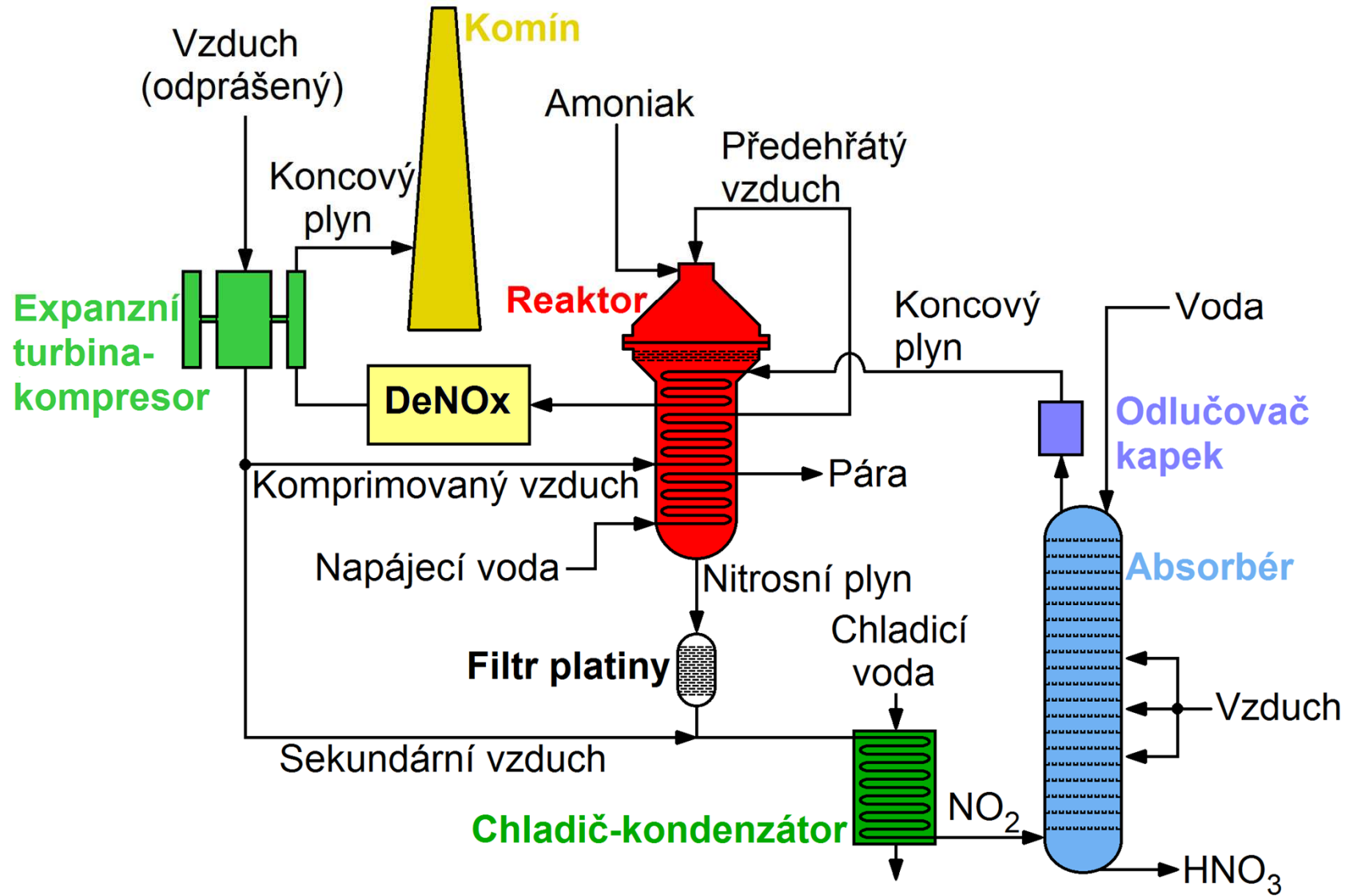
Krok 1:



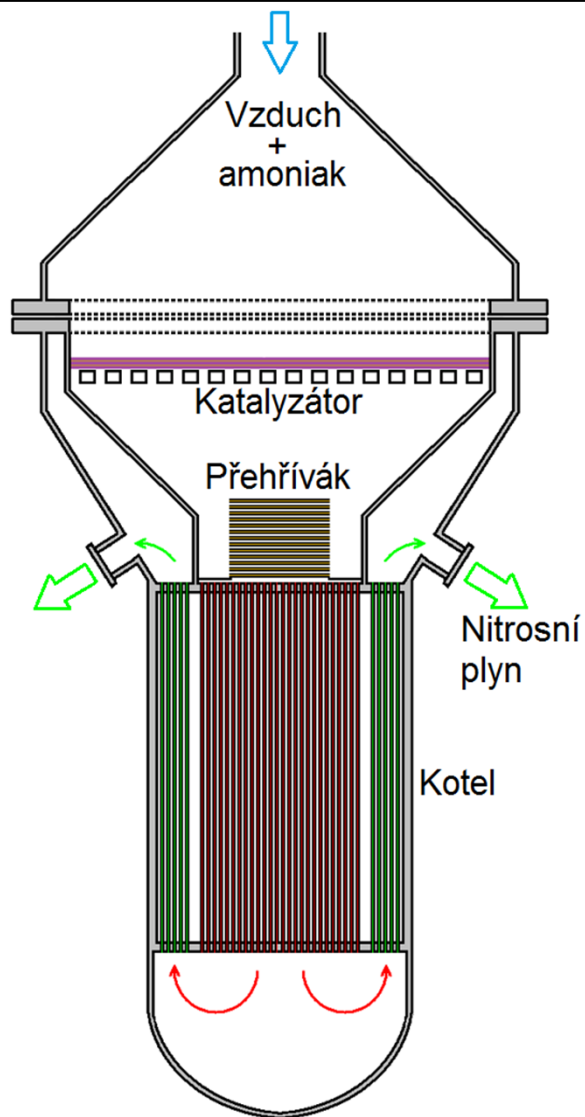
Krok 2:



Výroba kyseliny dusičné



Detail reaktoru



Současná účinnost Ostwaldova způsobu výroby KD: min. 95 %

Vedlejší efekt intenzifikace procesu:
Vysoké (primární) emise N_2O na komíně

Nutnost zavádět opatření na jejich snižování!

Parametry moderní jednotky KD



■ Příklad parametrů reaktoru Grande Paroisse® (poté GPN)

– Výrobní produkce	990 t HNO ₃ / den
– Životnost primárního katalyzátoru	100 dní
	99 000 t HNO ₃
– Tlak při oxidaci	7,40 bar abs.
– Teplota na sítěch	920 °C
– Efektivní průměr hořáku	3 000 mm
– Vsázky drahých kovů v sítěch	43 kg Pt
	3 kg Rh
	26 kg Pd

Primární emise N₂O.

800 – 1 600 ppm_v

Výroba kyseliny dusičné v ČR



- Vybrané prvky technologie (Lovochemie, a.s. , Synthesia, a.s.)



- Pásový filtr spalovacího vzduchu

Výroba kyseliny dusičné v ČR



- Vybrané prvky technologie (Lovochemie, a.s. , Synthesia, a.s.)



- Výměna reaktoru (Synthesia, a.s.)

Výroba kyseliny dusičné v ČR



- Vybrané prvky technologie (Lovochemie, a.s. , Synthesia, a.s.)



- Reaktor v činnosti (KD5, Lovochemie, a.s.)

Výroba kyseliny dusičné v ČR



- Vybrané prvky technologie (Lovochemie, a.s. , Synthesia, a.s.)



- Turbosoustrojí (KD6, Lovochemie, a.s.)

Výroba kyseliny dusičné v ČR



- Vybrané prvky technologie (Lovochemie, a.s. , Synthesia, a.s.)



- Absorbér (Lovochemie, a.s.)

Jak snížit emise N_2O z výroby KD?



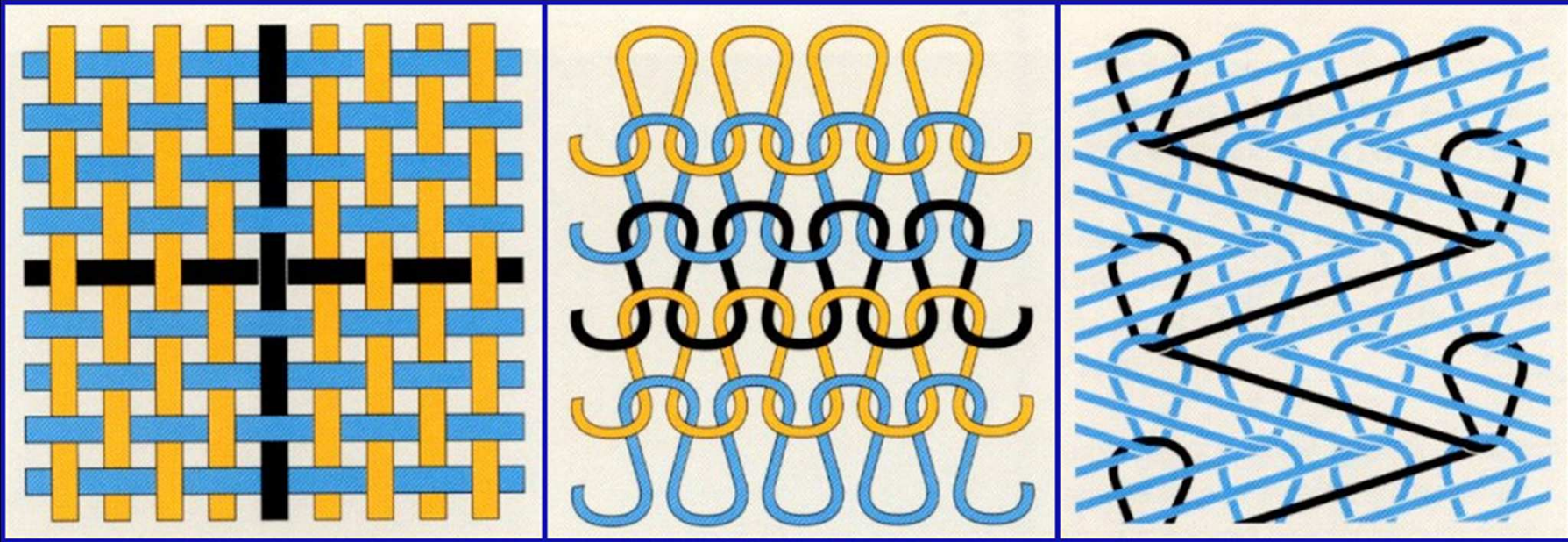
- **V zásadě pouze 3 ekonomicky schůdné možnosti**
 - Zdokonalit primární katalyzátor – „síta“ na oxidaci NH_3
 - Instalovat sekundární (vysokoteplotní) katalyzátor přímo pod síta pro vysokoteplotní rozklad N_2O
 - Instalovat katalyzátor koncové redukce

Zlepšení primárního katalyzátoru



- **Nejdříve vyřešen problém s mechanickou pevností**

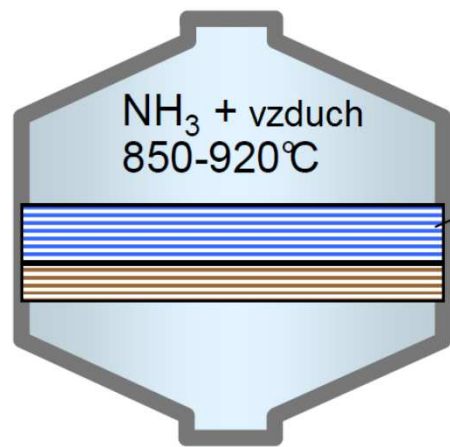
- Historicky užívané slitiny PtRh 90/10, PtRh 92/8 nebo PtRh 95/5 [% hm.]
- Nejstarší tkaná síta –trhání v důsledku malé pružnosti
- Standardní tkaní 1 024 ok/cm²
- Zvýšení odolnosti aplikací pletených a háčkových sít



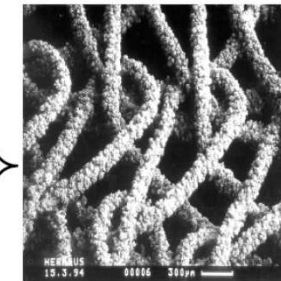
Zlepšení primárního katalyzátoru



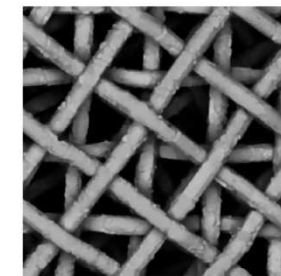
- Spolu s mechanickou pevností zmírněn problém s procesními ztrátami platiny
 - Pod horní vrstvu sít PtRh s katalytickým účinkem kladena síť PdNi zachycující částice Pt



NO, N₂O



PtRh

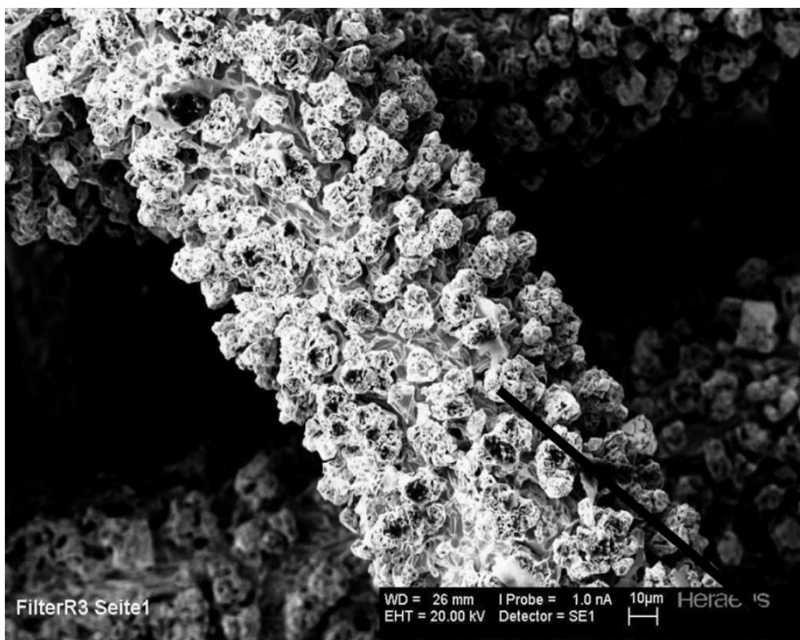


PdNi

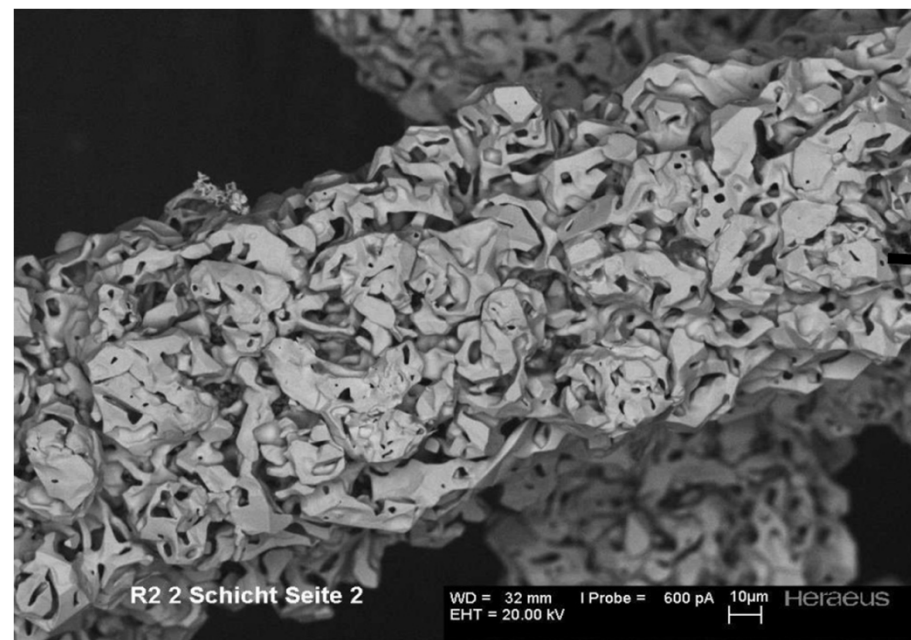
Zlepšení primárního katalyzátoru



- **Snaha změnou složení slitiny snížit paralelní reakci na N_2O**
 - Síta nerozdělená na katalytická a záchytná, ale shora dolů měněn poměr Pt/Rh/Pd od převahy Pt do převahy Pd;
 - Pt v celém setu v aktivní formě a spodní vrstvy oxidují vznikající N_2O na NO (FTC® systém W.C. Heraeus, GmbH)



SEM foto Pt bohatých sít



SEM foto Pd bohatých sít

Instal. sekundárního katalyzátoru



■ Pod Pt síta umístěn katalyzátor druhotně rozkládající N₂O

- Princip funkce – vysokoteplotní dekompozice

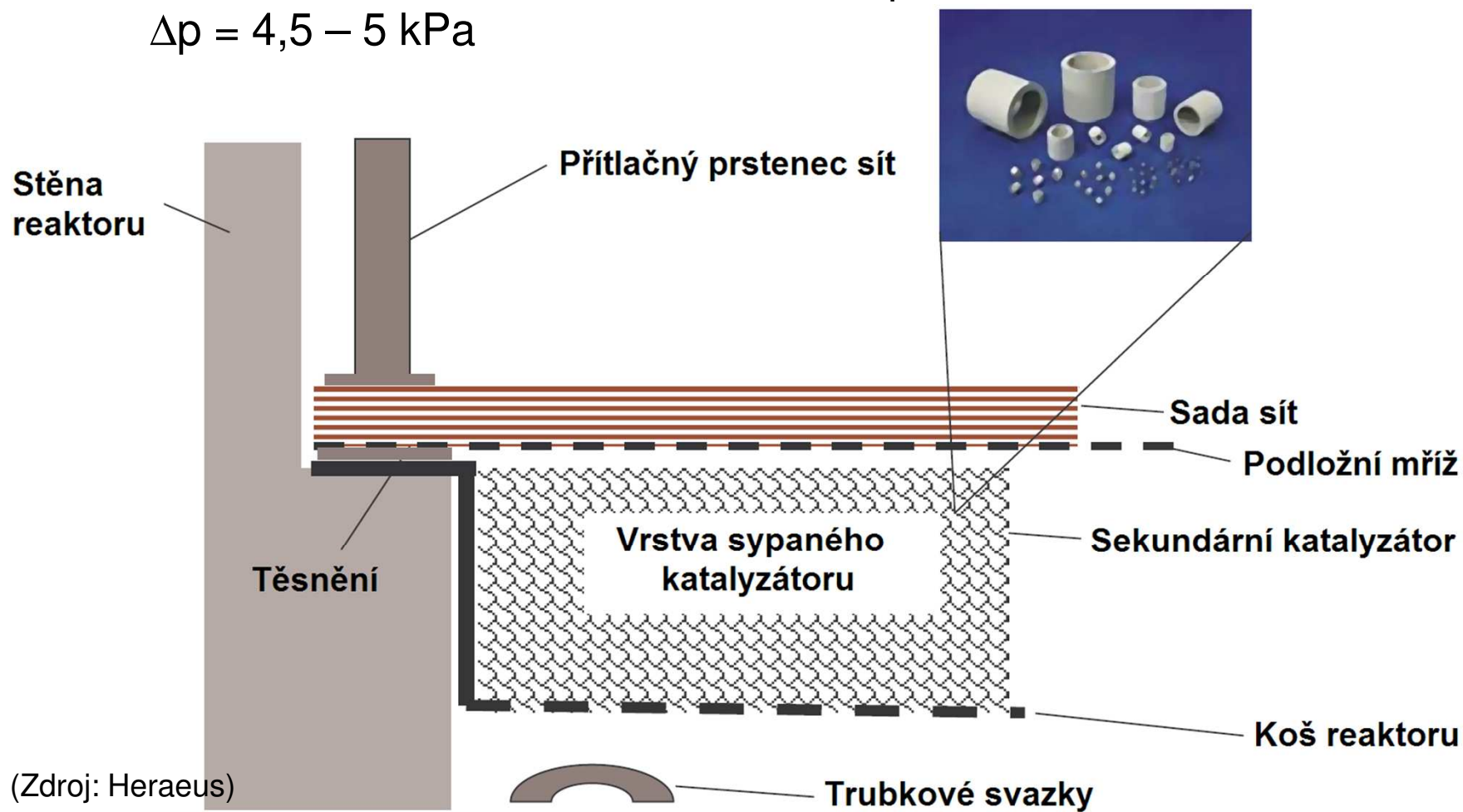


- Moderní reaktory s košem plněným Raschigovými kroužky → snadná instalace → náhrada vrstvou katalyzátoru
- Starší reaktory bez koše s roštem → malý prostor pro instalaci = problém → nižší účinnost
- Více možností provedení:
 - drahokovové typy (Pt, Rh, Pd na alumině)
 - nedrahokovové typy (zeolitové, Co, Fe₂O₃ aj.)
- Vývoj zahájen cca v roce 2005

Instal. sekundárního katalyzátoru



- **Umístění sekundárního katalyzátoru v reaktoru s košem**
 - Redukce emisí ze začátku o 60 – 70, po roce 2015 cca 85 %
 - $\Delta p = 4,5 - 5 \text{ kPa}$



Instal. sekundárního katalyzátoru



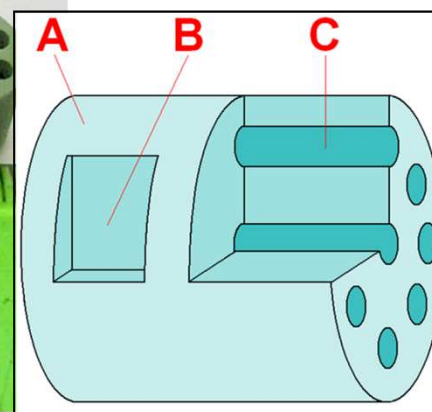
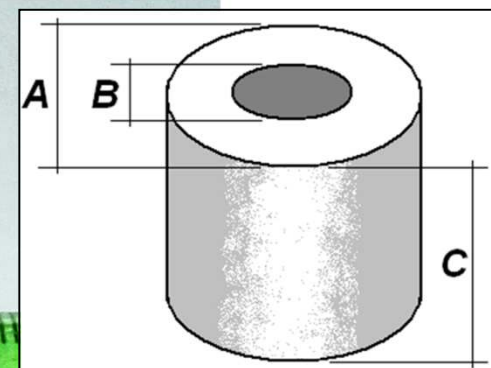
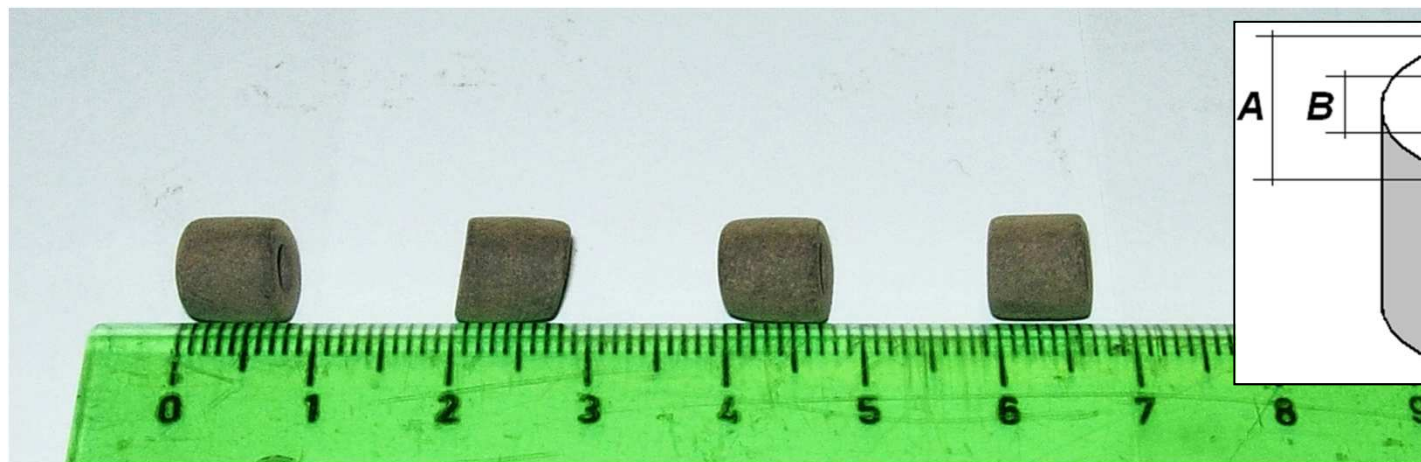
- **Umístění sekundárního katalyzátoru v reaktoru s košem**
 - Volné sypaní (zde drahokovového) katalyzátoru pod síta



Jak sekundární katalyzátor vypadá



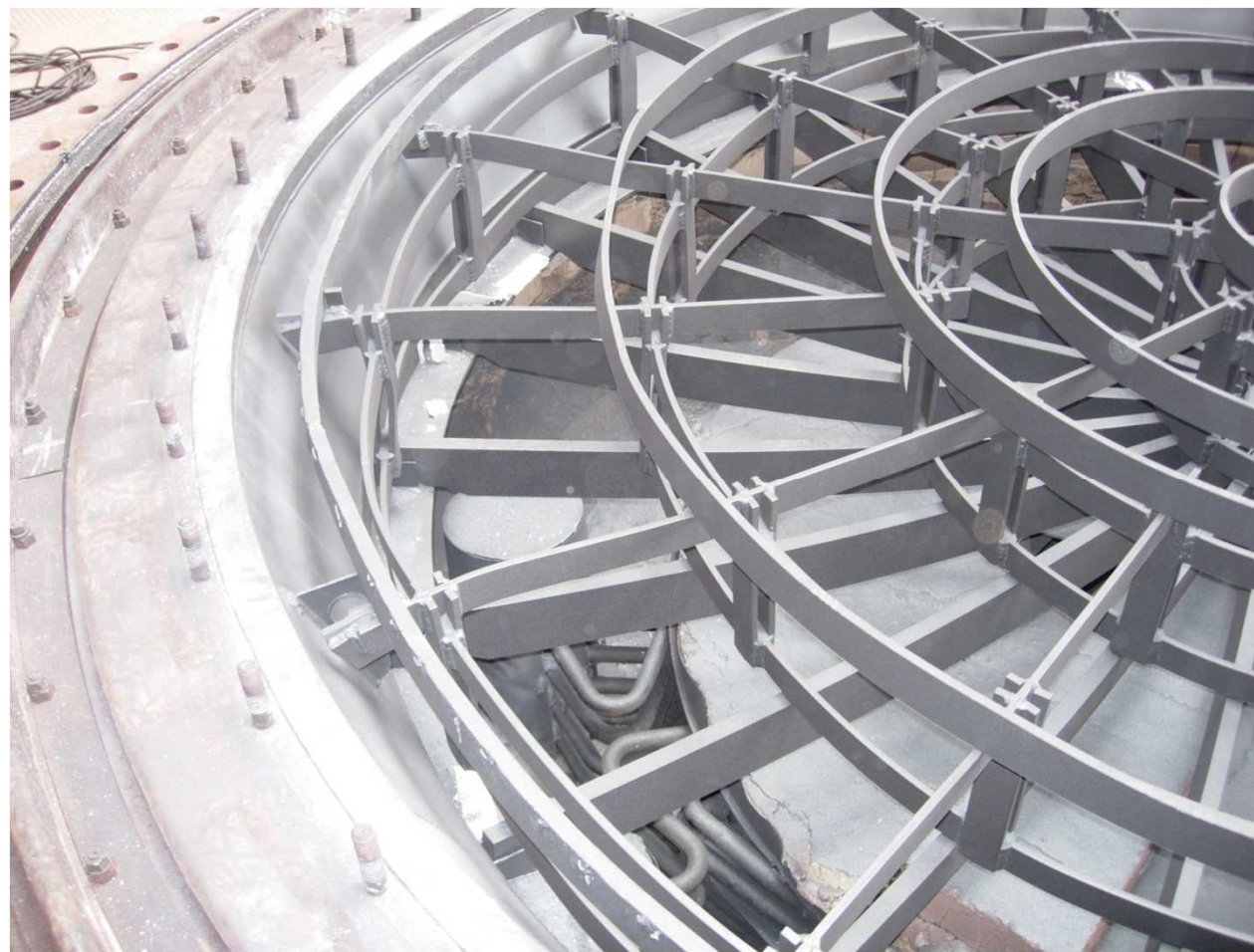
- Nahoře katalyzátor Pt, Rh, Pd na alumině, dole zeolitický, s vysokým obsahem Ce + Cr



Instal. sekundárního katalyzátoru



- **Umístění sekundárního katalyzátoru v reaktoru bez koše**
 - Zásadní problém – malá výška vrstvy!

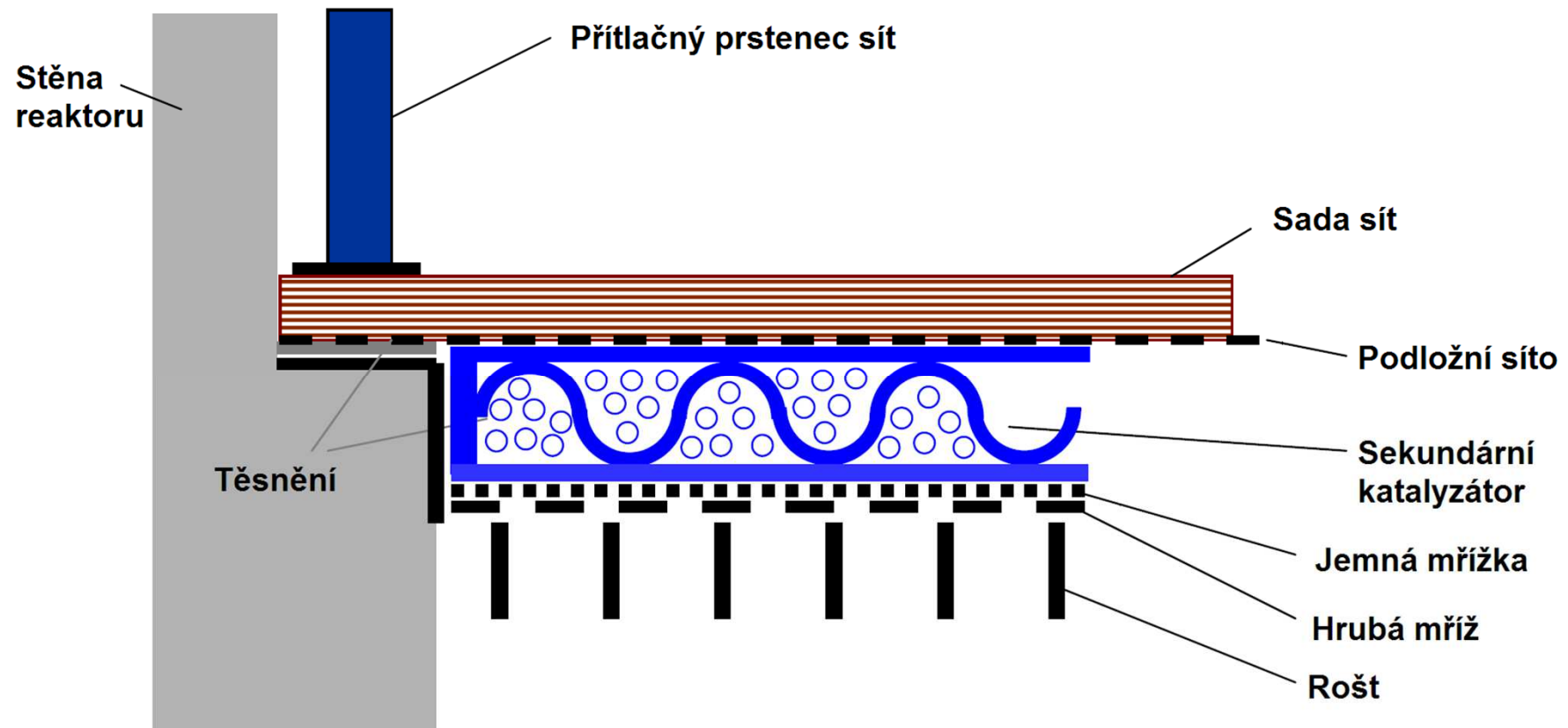


Rošt oxidizéru po
vyjmutí sít

Instal. sekundárního katalyzátoru



- Umístění sekundárního katalyzátoru v reaktoru bez koše
- Katalyzátor v kazetách (výška jen 15 – 25 mm)

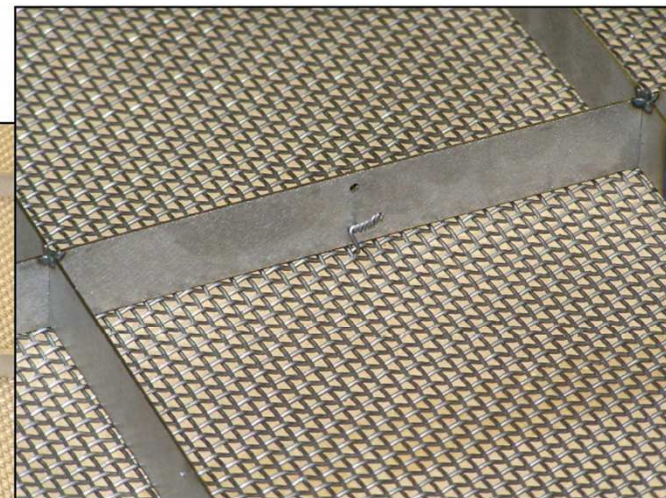
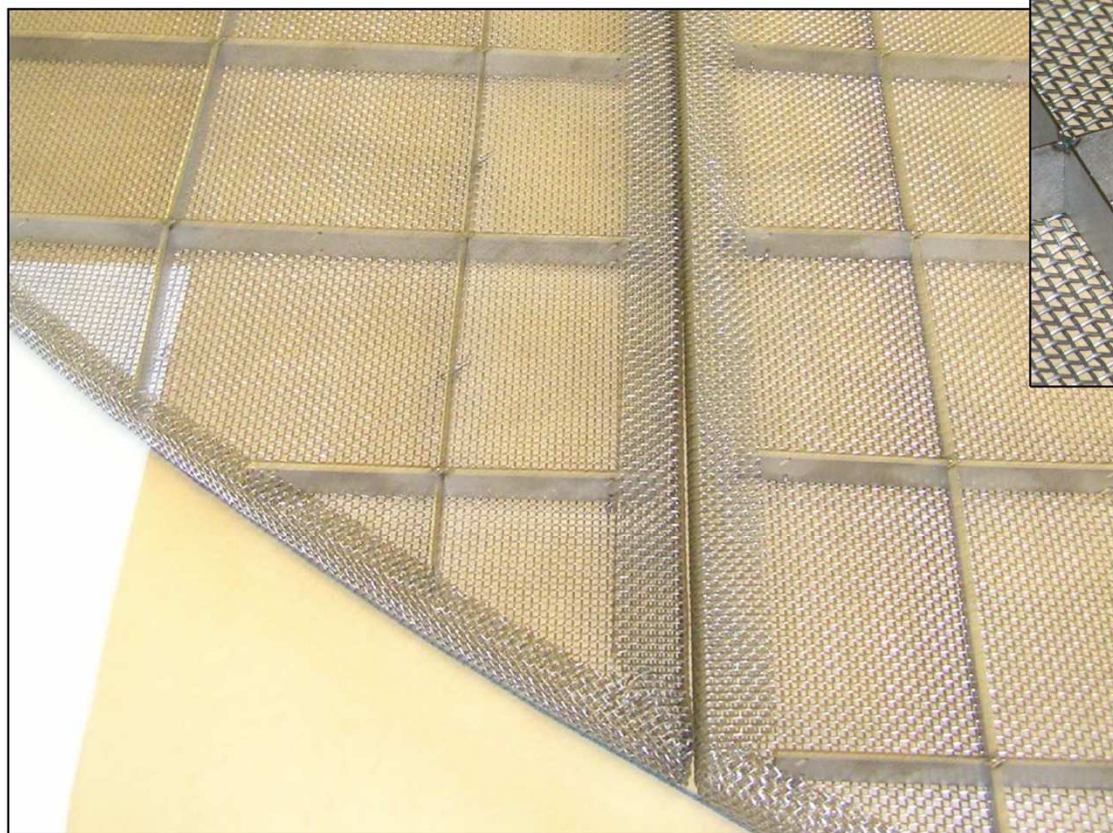


(Zdroj: Heraeus)

Instal. sekundárního katalyzátoru



- **Nízke kazety na roštu**
(Zdroj: Heraeus)



- Účinnost cca poloviční ve srovnání se sypaným kat. v koši

Stavba jednotky terc. katalyzátoru



■ Rozdíly od sekundárního katalyzátoru

- Katalytická redukce N_2O reakcí s redukčním činidlem
- Sdružení do 2-stupňového procesu $\text{DeNO}_x + \text{DeN}_2\text{O}$
- Velmi vysoká účinnost odstranění N_2O 98 – 99 %
- Nutná výstavba reaktoru před expanzní turbínou
- Provozní teplota $340^\circ\text{C} - 600^\circ\text{C}$ → nutnost dohřát plyn



Velmi vysoké investiční náklady

Princip funkce terciárního katal.



- **Nejrozšířenější systém EnviNO_x® firmy ThyssenKrupp Uhde**
 - Užívá katalyzátory na bázi Fe-zeolitu s názvy EnviCat[®]-N₂O a EnviCat[®]-NO_x
 - 2 varianty systému:
 - a) jako činidlo pouze NH₃
 - b) jako činidla propan nebo methan a NH₃
 - V případě varianty (a) nejdříve rozklad N₂O bez činidla a poté redukce NO a NO₂ amoniakem na dusík
 - V případě varianty (b) nejdříve redukce NO a NO₂ amoniakem a poté redukce N₂O uhlovodíky za vzniku N₂ a CO₂

Varianty terciárního katalyzátoru



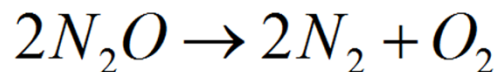
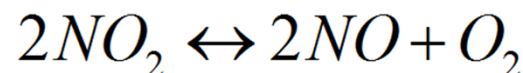
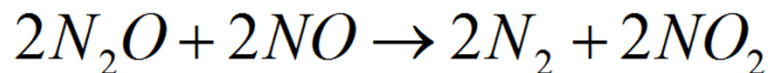
- **System užívající pouze amoniak** (Zdroj: ThyssenKrupp Uhde)

- První stupeň DeN₂O, druhý stupeň DeNO_x

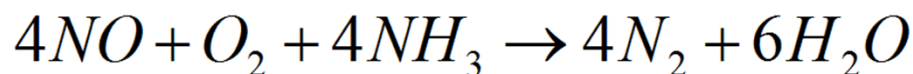
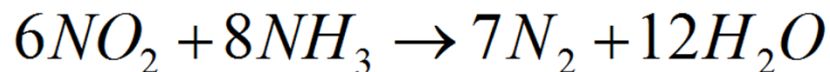
Teplota 425 – 520 °C

- Sumární reakce probíhající na katalyzátorech EnviCat[®] – N₂O a EnviCat[®] – NO_x v systému reaktoru EnviNO_x[®]:

Fáze bez amoniaku :



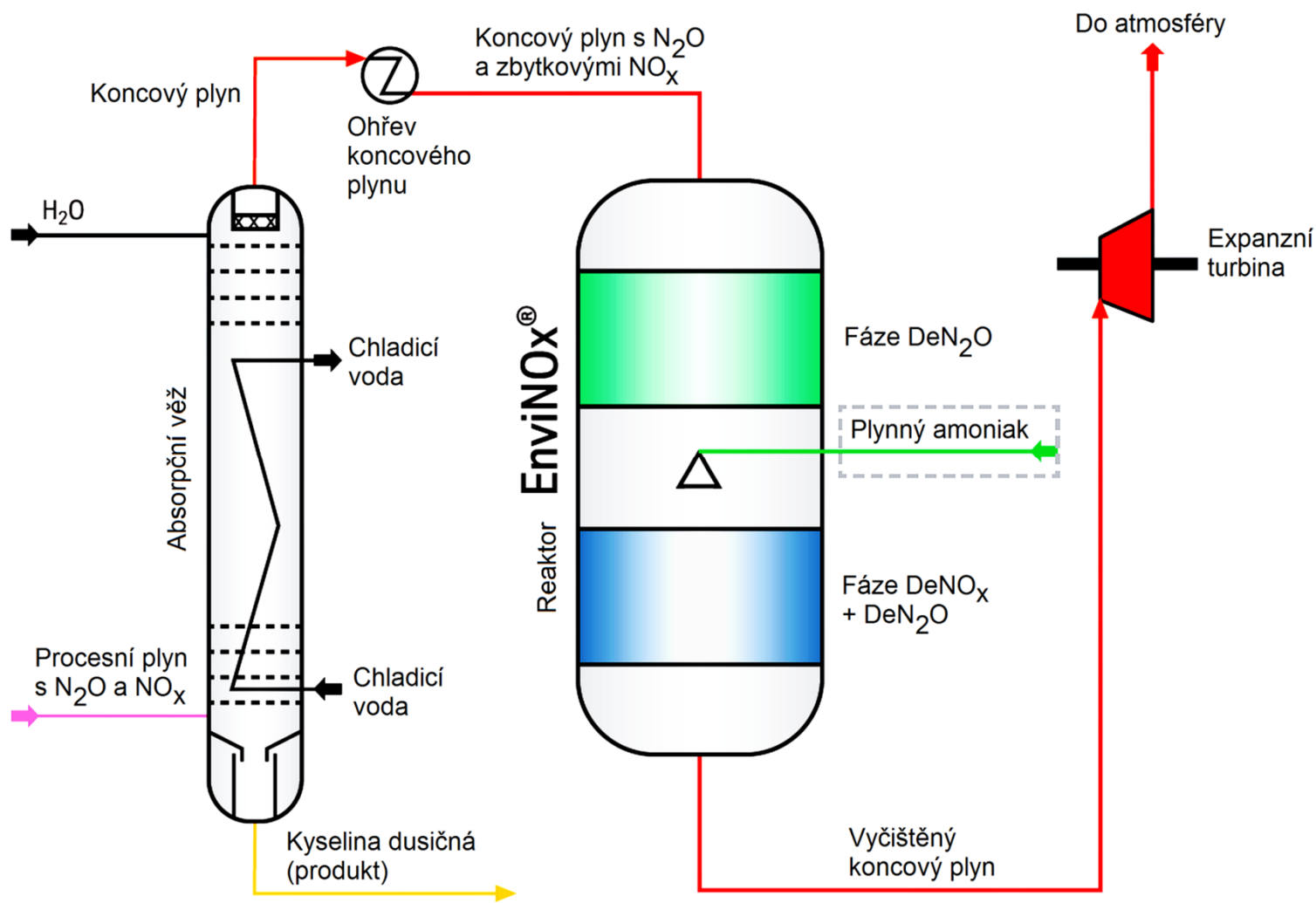
Fáze s amoniakem :



Varianty terciárního katalyzátoru



■ **System EnviNOx[®] s amoniakem** (Zdroj: ThyssenKrupp Uhde)

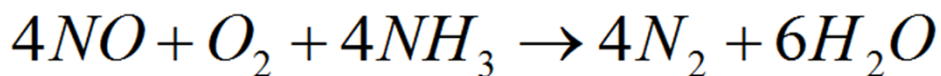
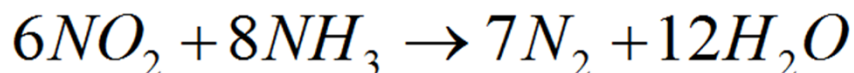


Varianty terciárního katalyzátoru

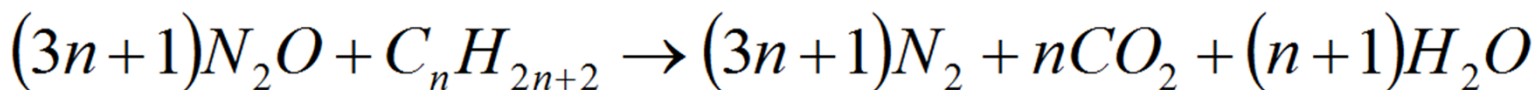
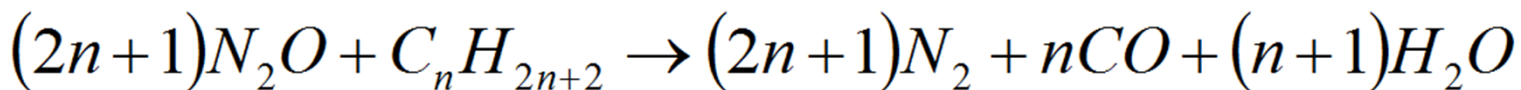


- **System užívající amoniak a uhlovodíky** (Zdroj: ThyssenKrupp Uhde)
 - První stupeň DeNO_x, druhý stupeň DeN₂O
Teplota 300 – 520 °C
 - Sumární reakce probíhající na katalyzátorech EnviCat[®] – N₂O a EnviCat[®] – NO_x v systému reaktoru EnviNO_x[®]:

Fáze s amoniakem:



Fáze s uhlovodíkem:



Varianty terciárního katalyzátoru



■ **System EnviNOx[®] s amoniakem a methanem** (Zdroj: ThyssenKrupp Uhde)

