

## NEUTRALIZACJA PODTLENKU AZOTU – PROCESY I KATALIZATORY

Zagrożenie ociepleniem klimatu jest bardzo świeżym problemem cywilizacyjnym i to ono spowodowało zainteresowanie emisją podtlenku azotu do atmosfery. W opracowaniu niniejszym opisane zostały źródła emisji  $N_2O$  i sposoby jej obniżenia poprzez działania w przemyśle chemicznym. Szczególną uwagę poświęcono wykorzystaniu katalitycznych sposobów rozkładu – zwłaszcza rozkładu wysokotemperaturowego, jako najbardziej atrakcyjnej metody dostosowania się zakładów produkujących kwas azotowy do coraz bardziej rygorystycznych wymagań ekologicznych. Usuwanie  $N_2O$  w niskiej temperaturze – na końcu ciągu technologicznego zostało opisane bardziej skrótowo ze względu na rzadsze zastosowanie. Przedstawiono układ i kinetykę reakcji rozkładu podtlenku azotu na katalizatorach, a także przykładowe katalizatory – zarówno zastosowane w praktyce przemysłowej, jak i będące przedmiotem badań.

### 1. Źródła podtlenku azotu i jego oddziaływanie na klimat

Tlenek diazotu,  $N_2O$  (Rys. 1.), nazwa popularna, powszechnie przyjęta – podtlenek azotu – jest gazem bez zapachu i smaku, dość biernym chemicznie i biologicznie (choć w odpowiednich stężeniach jest stosowany do płytkiej narkozy). Do niedawna uważano, że nie zagraża środowisku naturalnemu i w związku z tym sprawa jego emisji do atmosfery nie budziła większego zainteresowania. Jednak okazało się, że zatrzymuje promieniowanie podczerwone 310-razy silniej niż ditlenek węgla i prawdopodobnie destrukcyjnie działa na ochronną warstwę ozonową w górnych warstwach atmosfery. A ponieważ słabo rozpuszcza się w wodzie i nie jest wmywany z opadami, to czas jego trwania w powietrzu szacuje się na około 150 lat [1], przez co kumuluje się w atmosferze. Jego zawartość przez minione tysiąclecia utrzymywała się na stałym poziomie ok. 270 ppb, by wzrosnąć w ciągu minionych 400 lat trwania rewolucji naukowo-technicznej do 315 ppb [2]



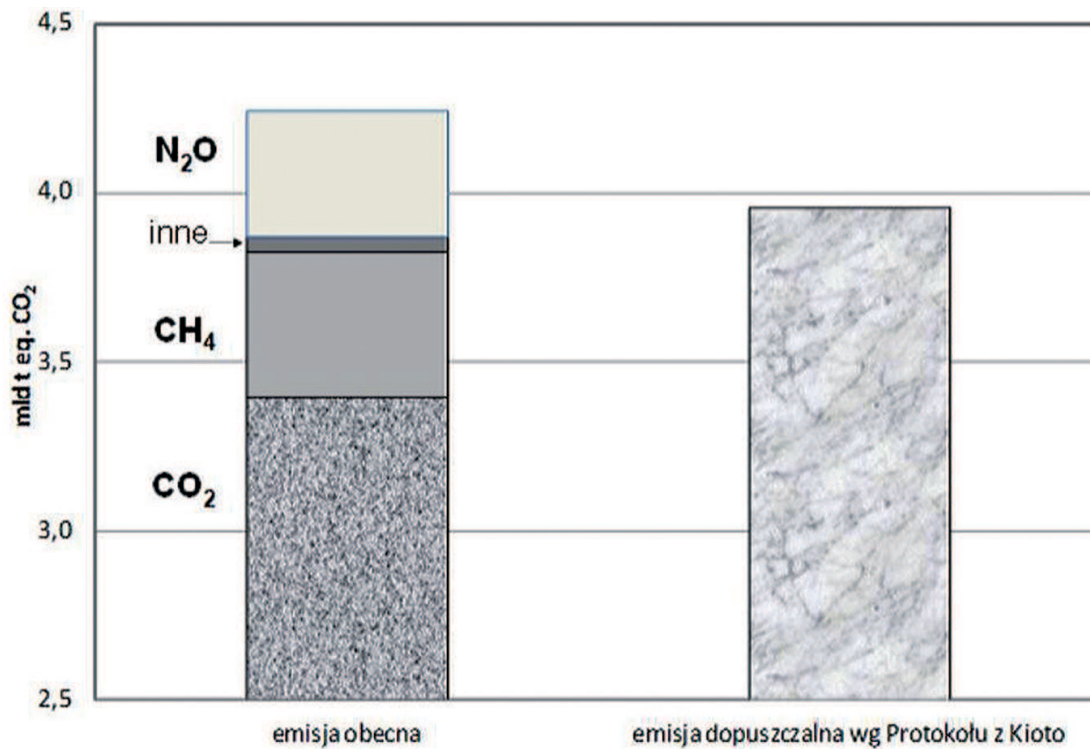
Rys. 1. Struktury rezonansowe cząsteczki podtlenku azotu.

Globalna emisja podtlenku azotu do atmosfery jest szacowana jest na ok. 20 Mt (milionów ton), z czego ok. 13 Mt ze źródeł naturalnych – głównie z rozkładu substancji azotowych w glebie i w oceanach, 0,1 – 0,2 Mt z wyładowań atmosferycznych.

Emisja  $N_2O$  związana z działalnością człowieka wynosi ok. 7 Mt – z czego prawie połowa w wyniku niepożądanych procesów rozkładu nawozów azotowych w glebie; 1,6 – 2,1 Mt powstaje w wyniku spalania paliw kopalnych i biomasy. Przemysł chemiczny emituje 0,5 Mt  $N_2O$ : ok. 0,1 Mt z produkcji kwasu adypinowego, glioksalu i kaprolaktamu, oraz 0,4 Mt z instalacji kwasu azotowego [1, 2]. Pamiętać należy, że emisja antropogenna 7 Mt  $N_2O$  jest ekwiwalentna emisji 2170 Mt ditlenku węgla i odpowiada za ok. 7% efektu cieplarnianego (w roku 2011 wyemitowano do atmosfery 31600 Mt  $CO_2$  [3]), jest więc istotna w bilansie gazów cieplarnianych.

Możliwości zmniejszenia emisji  $CO_2$  do atmosfery są w chwili obecnej ograniczone. Emisja ta jest ściśle związana z produkcją energii i jej obniżenie byłoby bardzo kosztowne społecznie; istnieje wprawdzie techniczna możliwość wychwytywania ditlenku węgla ze spalin siłowni stacjonarnych i deponowania go np. pod ziemią, ale koszty wykluczają obecnie zastosowanie tych technologii.

W tej sytuacji emisja  $N_2O$  z przemysłu chemicznego, choć nie wydaje się duża, ma poważne znaczenie ekonomiczne. Gdy ustalenia międzynarodowe (protokół z Kioto) ograniczają emisję gazów cieplarnianych, obniżenie produkcji podtlenku azotu w instalacjach chemicznych jest stosunkowo prostym i tanim sposobem ich realizacji [1, 4, 5] (Rys. 2).



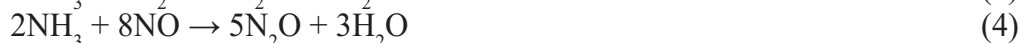
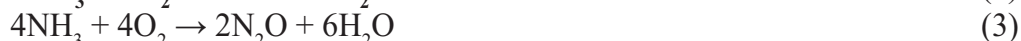
Rys. 2. Emisja gazów cieplarnianych w Europie (początek XXI wieku w przeliczeniu na ekwiwalentną ilość ditlenku węgla). Obok pożądaną obniżenie emisji proponowane na 2010 r.

W przemyśle chemicznym są dwa procesy technologiczne, w których powstają znaczące ilości podtlenku azotu. Pierwszym jest produkcja kwasu adypinowego przez utlenianie cykloheksanolu kwasem azotowym(V) lub tlenkiem azotu(IV):

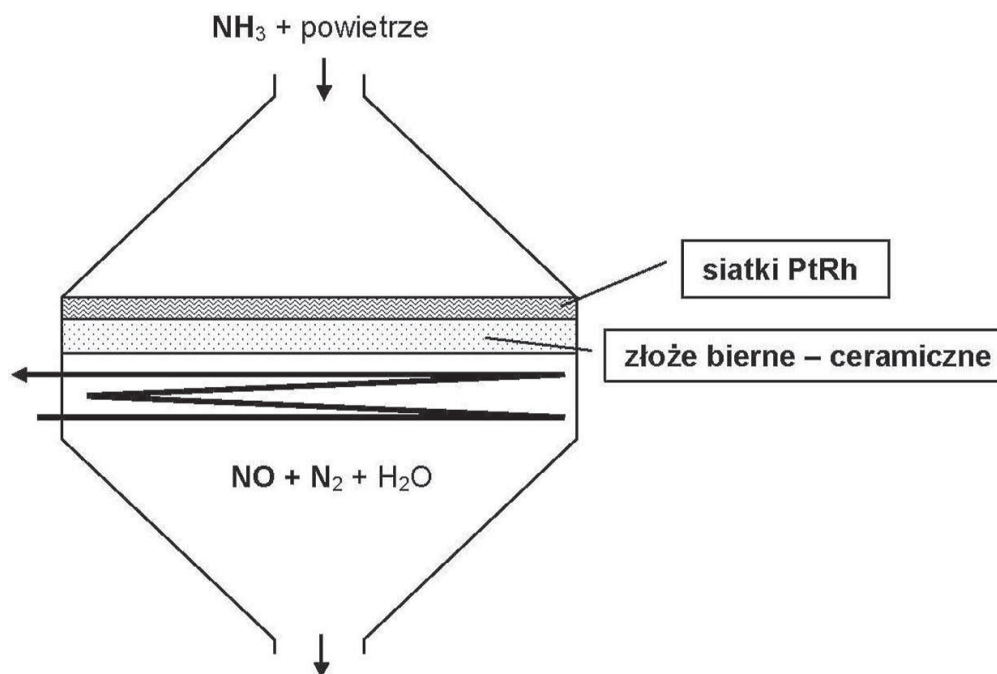


W tej reakcji z kwasem azotowym postają gazy zawierające 30 – 50%  $\text{N}_2\text{O}$  – i przy tak wysokiej koncentracji można je zutyliзовать np. przez wprowadzenie do paleniska kotła elektrowni, gdzie  $\text{N}_2\text{O}$  włączy się do procesów spalania zamiast tlenu; można też podtlenek azotu wykropić i wykorzystać np. jako utleniacz w napędach raketowych [6], w wysiłonych silnikach samochodów wyścigowych (napęd „nitro”), czy do produkcji materiałów wybuchowych [7]. Najczęściej jednak stosuje się katalityczny rozkład w temperaturze ok.  $600^\circ\text{C}$  [8, 9]. Przy utlenianiu cykloheksanolu ditlenkiem azotu stężenie  $\text{N}_2\text{O}$  jest znacznie niższe i do jego usunięcia korzysta się z metod przedstawionych w dalszej części opracowania.

Zdecydowanie większe ilości podtlenku azotu (przy jego niskiej koncentracji) powstają przy produkcji kwasu azotowego – związek ten jest niepożądanym produktem ubocznym (reakcje 3 – 5) w procesie utleniania amoniaku na siatkach PtRh do tlenku azotu(II) (reakcja 2). Pewne ilości powstają też prawdopodobnie w procesie absorpcji tlenków azotu (II i IV).



Jeśli nie są podjęte działania proekologiczne zawartość  $\text{N}_2\text{O}$  w gazach wylotowych z instalacji kwasu azotowego wynosi od 600 do 2000 ppm. Obowiązujące przepisy UE i Polski wymuszają jej ograniczenie do 150 ppm [10, 11], tak że jego usuwanie będzie niezbędne.



**Rys. 3.** Schemat standardowego reaktora utleniania amoniaku. Pod siatkami i złożem biernym wysokotemperaturowy wymiennik ciepła.

## 2. Sposoby usuwania N<sub>2</sub>O z gazów wylotowych w przemyśle azotowym

Podtlenek azotu usunąć można z gazów wylotowych kilkoma drogami:

I. Poprzez jego redukcję:



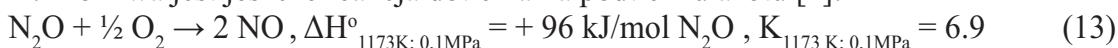
Praktyczny sens mają reakcje (6), (8) i (9). Reakcja (11) jest wręcz niepożądana, gdyż zachodząc w reaktorze utleniania amoniaku obniża konwersję  $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NO}$ . Usuwanie podtlenku poprzez redukcję wymaga zastosowania reduktorów, co znacznie podnosi koszty. Interesujące byłoby, gdyby można ją zrealizować razem z procesem SCR (selektywna redukcja  $\text{NO}_x$  w gazach wylotowych z instalacji otrzymywania kwasu azotowego). Jednakże w chwili warunki redukcji  $\text{NO}_x$  i  $\text{N}_2\text{O}$  są odmienne i nie udaje się tych procesów łączyć.

II. Poprzez rozłożenie na azot i tlen:



Jest to rozwiązanie najprostsze, które nie powoduje dodatkowych kosztów surowcowych, a w przypadku prowadzenia procesu w reaktorze utleniania amoniaku wymaga jedynie odpowiedniego katalizatora. Możliwe jest też prowadzenie tej reakcji na końcu ciągu technologicznego produkcji kwasu azotowego, wtedy prowadzi się ją na innych katalizatorach w znacznie niższych temperaturach, jednak wymagane jest zainstalowanie dodatkowej instalacji. Oba rozwiązania mają swoje zalety i wady.

III. Możliwa jest jeszcze reakcja dotleniania podtlenku azotu [2]:



Jednakże, choć byłaby pożądana, biegnie wolno, a stała reakcji wskazuje na istnienie niekorzystnego stanu równowagi w gazach poreaacyjnych, wobec tego nie jest wykorzystywana w rozwiązaniach technologicznych.

## 3. Termodynamika i kinetyka rozkładu N<sub>2</sub>O

Reakcja rozkładu podtlenku przebiega głównie wg następującego sumarycznego równania:



Cząsteczka  $\text{N}_2\text{O}$  w swojej strukturze elektronowej identyczna jest z cząsteczką ditlenku węgla; wszystkie orbitale wiążące (2 typu  $s$  i 2 zdelokalizowane  $p$ ) są obsadzone – zaś orbitale antywiązące puste [7,12]. Stąd wynika duża stabilność cząsteczki podtlenku azotu i, mimo że reakcja rozpadu jest egzoenergetyczna, to jest ona stosunkowo powolna.

Aby ją przyspieszyć niezbędne jest zastosowanie katalizatorów, które mogą na swoich miejscach aktywnych donować elektrony na orbitale antywiązące  $\text{N}_2\text{O}$ . Energia aktywacji rozerwania wiązania N–O wynosi 250 – 270 kJ/mol [12, 13] (bez zastosowania katalizatorów).

Wg J. Perez-Ramireza i in. [2] statyka powyższej reakcji rozkładu (14) przedstawia się następująco:  $\Delta H^\circ_{1173 \text{ K}; 0,1 \text{ MPa}} = -82 \text{ kJ/mol N}_2\text{O}$ ; stała równowagi  $K_{1173 \text{ K}; 0,1 \text{ MPa}} = 6.9 \cdot 10^9$ . W publikacji Lucie Obalovej i in. [14] stała reakcji zmienia się jak poniżej (Tabela 1):

**Tabela 1.** Stała równowagi reakcji rozkładu podtlenku azotu w zależności od temperatury.

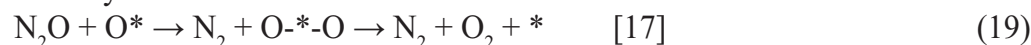
$T, K$	298	400	600	800	1000	1200
$K_p$	$1,787 \cdot 10^{18}$	$3,933 \cdot 10^{14}$	$1,116 \cdot 10^{11}$	$1,843 \cdot 10^9$	$1,526 \cdot 10^8$	$2,827 \cdot 10^7$

Jak widać z tych danych w odpowiedniej temperaturze reakcja przebiega do końca, problemem jest zapewnienie jej odpowiedniej szybkości przez zastosowanie odpowiednich katalizatorów.

Badania kinetyczne [2] wykazały, że sumarycznie proces można opisać jako reakcję I-rzędu ze względu na  $N_2O$ , zaś przebieg procesu niezależnie od zastosowanego katalizatora można opisać poniższym schematem [1, 15, 16] :



alternatywnie



(\* – miejsce aktywne na powierzchni katalizatora)

Ponieważ w gazach z przemysłowego procesu utleniania amoniaku jest obecny tlen, istnieje możliwość, że w odwracalnej reakcji (17) może on blokować miejsca aktywne katalizatora spowalniając reakcję. Pomiary kinetyczne [16] wskazują jednak na to, że w wysokiej temperaturze chemisorpcja tlenu na katalizatorze jest niewielka, a szybkość jego usuwania z powierzchni katalizatora duża. Możliwa jest też niekorzystna chemisorpcja na centrach aktywnych cząsteczek pary wodnej obecnej w gazach, co również może obniżać aktywność katalizatora. Opracowanie odpowiedniego katalizatora (zwłaszcza do rozkładu niskotemperaturowego) wymaga uwzględnienia tych zjawisk.

## 4. Wysokotemperaturowy rozkład $N_2O$

Okolo 90 % podtlenku azotu emitowanego z instalacji kwasu azotowego powstaje w reaktorze utleniania amoniaku (Rys. 3) jako wynik niekorzystnych reakcji (3 – 5) zachodzących na siatkach utleniających ze stopu platyny i rodu, i najkorzystniejszym rozwiązaniem byłoby rozłożenie go bezpośrednio w miejscu powstawania bez potrzeby dodatkowych operacji na dalszych etapach procesu produkcyjnego kwasu azotowego.

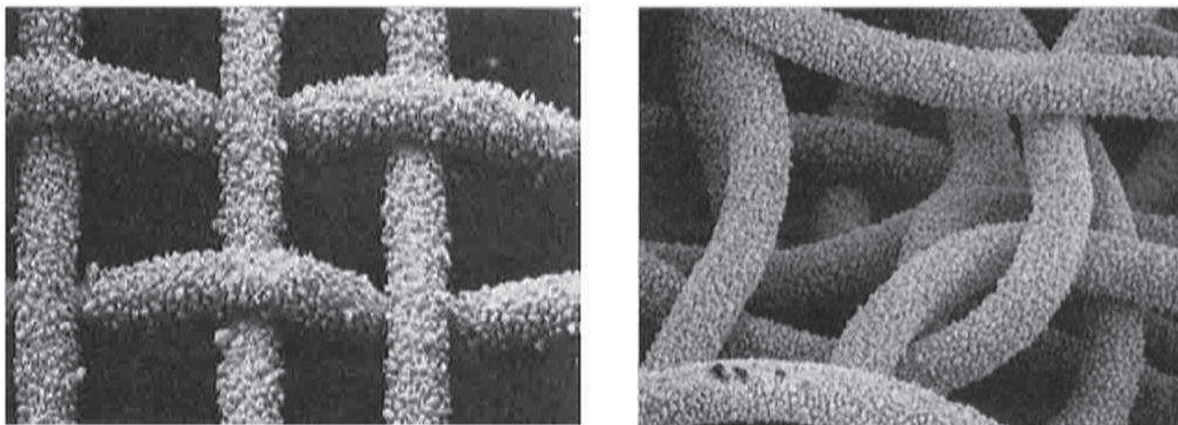
### 4.1. Optymalizacja i modyfikacja układu siatek

Pierwszym rozwiązaniem jest optymalizacja procesu utleniania [18, 19] polegająca na dbałości o usunięcie z amoniaku zanieczyszczeń, jego dokładne wymieszanie z powietrzem i równomierne rozprowadzenie mieszanki po siatkach utleniających. Korzystne jest również podwyższenie temperatury utleniania pow.  $900^\circ C$ , jednak pociąga to za sobą wzrost strat platyny i może powodować obniżenie stopnia konwersji  $NH_3 \rightarrow NO$ . Nowoczesne reaktory utleniania amoniaku pracujące pod ciśnieniem 3 – 10 barów i w temperaturze  $800 - 940^\circ C$  realizują kompromisowe rozwiązanie godzące te zjawiska [2].

Następnym niskokosztowym krokiem w kierunku zmniejszenia produkcji podtlenku azotu jest modyfikacja siatek utleniających polegająca na odejściu od siatek tkanych w kierunku siatek dzianych o złożonym (trójwymiarowym) splocie [20,21, 22] (Rys. 4), które cechuje znacznie większe rozwinięcie powierzchni kontaktu – a dzięki temu mniejszy wsad metali szlachetnych do reaktora i możliwość większego obciążenia mieszanką  $NH_3 -$  powietrze, a rów-



nocześnie wyrównanie przepływu. Ta zmiana, w połączeniu z odpowiednią strukturą pakietu siatek utleniających<sup>1)</sup> pozwala na znaczne obniżenie ilości powstającego  $N_2O$ .



Rys. 4. Porównanie struktur siatki PtRh tkanej i dzianej [20].

Teoretycznie możliwe jest też radykalne odejście od katalizatora z metali szlachetnych; np. tlenek kobaltu utlenia amoniak do NO prawie zupełnie bez generowania  $N_2O$  [4], a sam katalizator jest tańszy niż siatki PtRh. Jednakże sprawność utleniania amoniaku na takim katalizatorze jest wyraźnie niższa i nie stanowi on obecnie rzeczywistej alternatywy dla rozwiązań klasycznych.

#### 4.2. Rozkład $N_2O$ na katalizatorze wysokotemperaturowym

Optymalizacja procesu technologicznego i modyfikacja siatek – choć bardzo pożądana – nie zapewniają wystarczającego zmniejszenia emisji podtlenku azotu, gdyż działania ograniczające powstawanie  $N_2O$  siatkach PtRh nie mogą obniżyć ich aktywności w procesie utleniania amoniaku, stąd zaproponowane powyżej rozwiązania są kompromisami, które nie realizują w pełni oczekiwań ekologicznych.

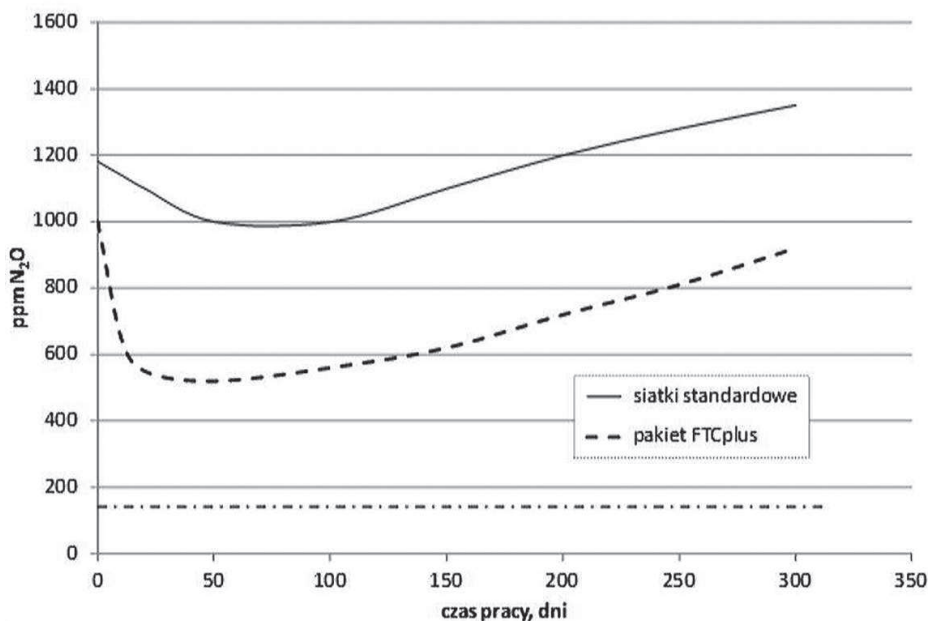
Konieczne są bardziej radykalne rozwiązania. Najbardziej naturalnym krokiem jest zastosowanie rozkładu  $N_2O$  na dodatkowym, specjalnym katalizatorze przeznaczonym wyłącznie do tego celu.

W standardowych reaktorach utleniania amoniaku (Rys. 3) pod siatkami utleniającymi znajduje się złożo bierne, zazwyczaj w postaci pierścieni Raschiga z  $\alpha-Al_2O_3$ , na którym ułożone są siatki katalityczne. Wysokość takiego złoża wynosi 20 – 30 cm (choć w reaktorach ciśnieniowych zdarza się tylko 5 cm). Złożo takie, oprócz funkcji nośnika siatek, pełni bardzo ważne zadanie wyrównania i stabilizacji przepływu gazów w całym przekroju reaktora. Zastąpienie warstwy pierścieni Raschiga złożem ukształtowanego katalizatora pozwala na realizację mechanicznych zadań złoża i rozłożenie podtlenku azotu utworzonego na siatkach.

Skład gazów nitrozowych (mieszaniny gazowej po utlenianiu amoniaku) na siatkach ze stopu platynowego przedstawia się następująco: ok. 10% NO, ok. 0,1%  $N_2O$ , 5 do 6%  $O_2$ , 16 do 18% pary  $H_2O$ , reszta – azot; czyli stężenie produktu zasadniczego jest 100-krotnie większe niż podtlenku azotu. Poza reakcjami 0-rzędu wpływ stężenia reagentów na szybkość reakcji jest bardzo duży więc szybkość reakcji rozkładu  $N_2O$ , przy jego niskiej koncentracji, musi być wy-

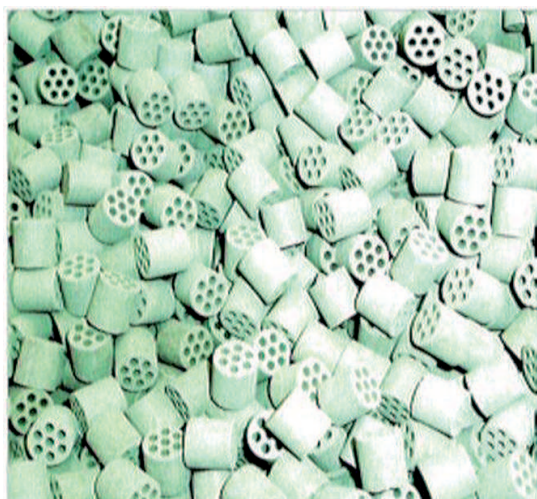
<sup>1)</sup> Nowoczesny pakiet siatek utleniających składa się z kilku siatek ze stopu platyny z ok. 10% Rh uzupełnionych siatkami ze stopu palladu i złota lub z niklu, których celem jest z jednej strony odzysk platyny, a drugiej poprawienie procesu utleniania przy mniejszym wkładzie platyny (pallad i złoto są tańsze niż platyna). Struktura i kolejność siatek w pakiecie są elementem know-how firmy oferującej pakiet.

soka, a równocześnie katalizator nie powinien wykazywać aktywności w reakcjach rozkładu NO. Praktycznie żąda się, aby obniżenie stopnia konwersji amoniak  $\rightarrow$  NO nie przekraczało 0,3 %.



**Rys. 5.** Obniżenie stężenia podtlenku azotu w gazach wylotowych po zastosowaniu pakietu FTCplus® w średniociśnieniowej instalacji kwasu azotowego [26]. Linia „- x - x - x - x” opisuje maksymalny poziom dopuszczany przez przepisy.

Przebadano kilkadziesiąt układów katalitycznych pod kątem ich przydatności do procesów wysokotemperaturowego rozkładu  $N_2O$  (HTde $N_2O$ ), ale tylko niektóre znalazły szersze zastosowanie w praktyce przemysłowej.



**Rys. 6.** Katalizator f-my YARA (po lewej) w formie pierścieni siedmiootworowych  $\varnothing_{zewn.} = 9$  mm, po prawej katalizator polski PKR-1 (w formie tabletek 5x5 mm).

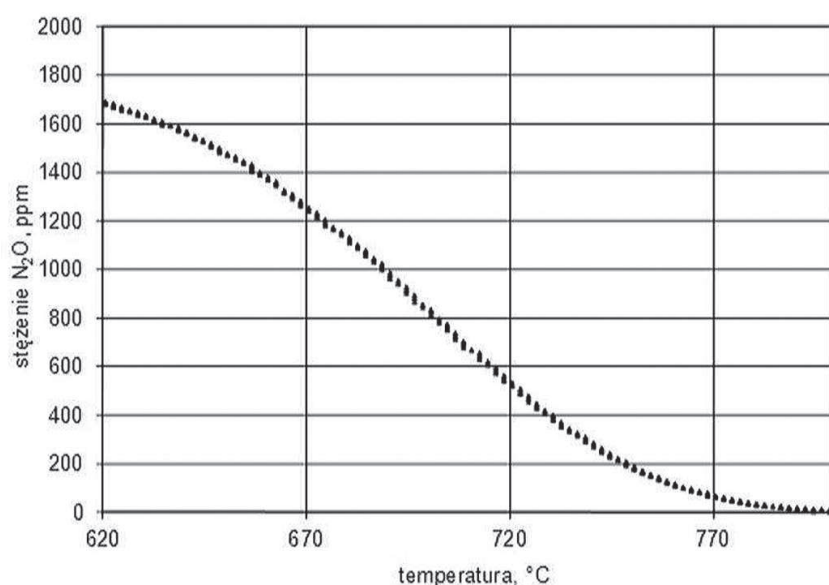
Najbardziej naturalnymi katalizatorami są platynowce i inne metale szlachetne – obniżają one energię aktywacji rozkładu do 146 – 149  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [17, 23], ich wadą jest łatwa dezaktywacja-

cja tlenem obecnym w gazach nitrozowych [15, 17, 23]; wyjątkiem jest tu rod. Katalizator otrzymany przez osadzenie 1% rodu na tlenku glinu rozkłada podtlenek azotu całkowicie w temperaturze powyżej 500°C, przypuszczalnie fazą aktywną jest  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ .

Nośnik ma duży wpływ na aktywność katalizatora. Platyna i pallad na  $\text{LaCoO}_3$  są wyraźnie bardziej aktywne niż na  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [24], choć równocześnie  $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$  jest bardziej aktywny i odporny na tlen [25]. Praktyczne zastosowanie znalazł pakiet FTCplus® f-my Hereaus [26, 27], który umożliwia obniżenie emisji  $\text{N}_2\text{O}$  o 20 – 50% (Rys. 5).

Wysoki koszt metali szlachetnych skierował uwagę na inne metale VIII grupy, metale przejściowe i pierwiastki ziem rzadkich. Obniżenie energii aktywacji, zwłaszcza w układach tlenków mieszanych, jest jeszcze wyższe niż w przypadku platynowców, nawet do poziomu 40 – 70  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [1], zaś uwalnianie tlenu z miejsc aktywnych łatwiejsze [28]. Spośród wielu proponowanych katalizatorów najbardziej interesujące (i zastosowane w praktyce przemysłowej) są:

1. Katalizator firmy YARA [29] – 1 do 5%  $\text{Co}_3\text{O}_4$  osadzonego na  $\text{CeO}_2$  w postaci pierścieni 7-otworowych o średnicy i wysokości 9 mm (Rys. 6.). Zastosowany w reaktorach ciśnieniowych pracujących w temperaturze 870 – 890°C w 2 i 3-letniej pracy wykazał się ok. 90% poziomem rozkładu  $\text{N}_2\text{O}$ . Katalizator może być oferowany w kształtkach o mniejszych rozmiarach, które można zamknąć w postaci pakietów w kopercie z siatki żaroodpornej. Umożliwia to wykorzystanie katalizatora w reaktorach gdzie jest bardzo mało przestrzeni między siatkami utleniającymi a wymiennikiem ciepła.
2. Katalizator polski PKR-1 (tabletki, Rys. 6) i PKR-2 (wytłoczki) produkowany przez Instytut Nawozów Sztucznych (INS) oparty na układzie ok. 70%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  + 30%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [30, 31, 32, 33] o odpowiednio spreparowanej powierzchni. Jest to katalizator, którego aktywność ujawnia się zdecydowanie właśnie w wysokich temperaturach (Rys. 7). Katalizator pracuje sprawnie w instalacjach kwasu azotowego w Polsce, Europie, Ameryce Płd. i Australii osiągając 90% rozkładu  $\text{N}_2\text{O}$ , i nie obniża konwersji amoniaku. Zaskakującym, dodatkowym efektem jego zastosowania, który stwierdzono w badaniach pilotowych jest odkrycie, że stopień konwersji  $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NO}$  nie tylko nie spada, ale w kilku przypadkach uległ nawet podwyższeniu.



**Rys. 7.** Zależność skuteczności rozkładu podtlenku azotu na katalizatorze INS w zależności od temperatury. Eksperyment przeprowadzono w reaktorze dokładnie modelującym reaktor przemysłowy utleniania amoniaku (identyczna temperatura, ciśnienie, skład mieszaniny gazów i natężenie przepływu).



3. Katalizator Norsk Hydro NH-2 [34, 35] – złożony układ tlenków  $\text{Co}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Al}, \text{Co}$  and  $x = 0 - 0.2$ ). Zastosowany w instalacji Hydro Agris zapewnił ponad 90% rozkład podtlenku przy stratach konwersji w granicach 0,1 – 0,3%.
4. Katalizator BASF serii O3-85 ... 87; 20%  $\text{CuO}$  + 16%  $\text{ZnO}$  na  $\text{Al}_2\text{O}_3$  jako nośniku [36]. Zainstalowany w zakładach w Ludwigshafen w ciągu 3-letniej pracy zapewnił obniżenie emisji  $\text{N}_2\text{O}$  z ok. 1000 do 150 – 250 ppm w gazach wylotowych.
5. Katalizator AMOXIS firmy Johnson Matthey zawiera tlenki lantanu, ceru i kobaltu osadzone na perowskicie; umożliwia obniżenie emisji podtlenku z 900 na 300 ppm.
6. Firma Grande Paroisse proponuje katalizator  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$  [37], który w testach laboratoryjnych w temperaturze  $850^\circ\text{C}$  zapewniał nawet 99,3% konwersji  $\text{N}_2\text{O}$ , z czego aż 13,8% do  $\text{NO}$ . Wydaje się, że akurat ta informacja ma jedynie wartość marketingową. Przy zawartości 0,12% podtlenku azotu w gazach nitrozowych, jego 13,8 % konwersja do  $\text{NO}$  daje przyrost koncentracji tlenu azotu (II) w gazach nitrozowych na poziomie 0,016% – poziom praktycznie niemierzalny w analityce przemysłowej.

Przedstawiona powyżej lista katalizatorów używanych w procesie wysokotemperaturowego rozkładu podtlenku azotu nie jest zamknięta, ponieważ ciągle trwają badania laboratoryjne i wdrożeniowe, gdyż rynek jest bardzo chłonny i perspektywiczny.

#### 4.3. Problemy techniczne związane z zastosowaniem katalizatorów wysokotemperaturowego rozkładu $\text{N}_2\text{O}$

Główne oczekiwania wobec katalizatorów  $\text{HTdeN}_2\text{O}$  są w zasadzie podobne jak wobec wszystkich katalizatorów używanych w procesach chemicznych – a więc wymaga się od nich dużej aktywności, selektywności oraz stabilności właściwości kinetycznych i mechanicznych w czasie użytkowania w niezwykle agresywnym środowisku tlenu azotu(II) i pary wodnej w temperaturze powyżej  $900^\circ\text{C}$ .

Jednakże w procesie  $\text{HTdeN}_2\text{O}$  pojawiają się pewne wymagania szczególne. Aktywne składniki katalizatora, np. miedź, nie mogą być wymywane ze złoża i przenoszone do dalszych etapów produkcji kwasu azotowego i saletry amonowej. Obecność metali może katalizować procesy rozkładu saletry i zwiększać ryzyko wybuchu. Przepisy bezpieczeństwa są w tym obszarze bardzo rygorystyczne. W tym aspekcie katalizator polski ma pewną przewagę nad katalizatorami zawierającymi miedź czy kobalt, gdyż żelazo jest składnikiem stopów z których wykonana jest aparatura przemysłowa, zaś glin nie katalizuje rozkładu saletry.

Równoległe do tego ograniczenia pojawia się szersze oczekiwanie dotyczące spełnienia potrzeb BHP i ekologicznych w procesie produkcji i utylizacji katalizatora. Zastosowanie pierwiastków skutecznie przyspieszających proces rozkładu  $\text{N}_2\text{O}$ , ale stwarzających zagrożenie toksyczne dla pracowników uczestniczących w procesie produkcji i załadunku katalizatora wymagają wprowadzenia dodatkowych działań zabezpieczających. Równocześnie pojawia się problem utylizacji katalizatora po pracy. Wspomniany katalizator polski zawierający tlenki żelaza i glinu może być swobodnie wykorzystany po pracy, np. w budownictwie drogowym jako wypełniacz betonu, ponieważ tlenki żelaza i glinu są naturalnymi składnikami środowiska. Katalizatory z innymi pierwiastkami aktywnymi muszą być po pracy składowane w specjalnych warunkach lub przerabiane, co podnosi koszt ich zastosowania.

Katalizator zainstalowany w miejsce złoża biernego pracuje w bardzo trudnych warunkach, fizycznych. Nie ma wprawdzie zbyt dużego nacisku mechanicznego, bo złożo cechuje się małą wysokością, a siły pochodzące z parcia gazów nitrozowych są niewielkie. Należy jednak zwrócić uwagę na fakt, że katalizator umieszczony jest w koszu leżącym zazwyczaj bezpośrednio na rurach wymiennika ciepła (Rys. 3.) lub w bliskiej od nich odległości. W rurach wymiennika płynie z dużą szybkością wysokociśnieniowa mieszanka parowo-wodna, co jest źródłem wibracji jakim poddawane jest złożo. W związku z tym bardzo ważna jest odporność kształtek na

ścieranie. Pyły powstające w czasie pracy częściowo przechodzą do kondensatu pod wymiennikiem ciepła, co może spowodować gromadzenie osadu w przewodach kondensatu, drobniejsze pyły przechodząc dalej z gazami mogą uszkadzać łopatki turbosprężarki gazów nitrozowych przed węzłem absorpcji (w przypadku instalacji, w której ciśnienie spalania amoniaku jest niższe niż w węźle absorpcji).

Szybkość przepływu mieszanki gazowej przez pakiet utleniający i złożo katalityczne jest bardzo duża i opory przepływu gazów są istotne, szczególnie w niskociśnieniowych instalacjach kwasu azotowego. Ich dopuszczalna wielkość zmienia się od 5 mbar na całą warstwę dla reaktorów niskociśnieniowych (0 – 2 bary), poprzez 15 mbarów dla reaktorów średnociśnieniowych (3 – 6 barów) do 100 mbarów dla instalacji wysokociśnieniowych (7 – 12 barów).

Katalizator o większych wymiarach kształtek pozwala uzyskać niższe spadki ciśnienia, ale i niższy będzie stopień rozkładu podtlenku azotu. Stąd dobór rozmiarów kształtek jest najczęściej kompromisem pomiędzy tymi wymaganiami. Katalizator PKR opracowany w INS jest produkowany w postaci kształtek o różnych wymiarach, co pozwala na jego optymalne dobranie do każdej instalacji.

Niebagatelny problem jest zapewnienie szczelności kosza katalitycznego, uszczelnienie jego połączeń kołnierzowych oraz zapewnienie jednakowej wysokości warstwy katalizatora w koszu. Przepływ gazów nitrozowych przez nieszczelności i ominięcie katalizatora może spowodować znaczne pogorszenie stopnia usunięcia  $N_2O$ . Jeszcze poważniejsze skutki może mieć przedostanie się amoniaku za kosz katalityczny w wyniku nieszczelności, uszkodzenia siatek lub niecałkowitego przereagowania. W efekcie może nastąpić gwałtowny wzrost stężenia  $N_2O$  w gazach nitrozowych, w wyniku reakcji amoniaku z tlenkiem azotu (reakcja 5). Takie przypadki zdarzają się w sytuacjach awaryjnych np. przy uszkodzeniu mechanicznym kosza.

Obniżenie emisji podtlenku azotu poprzez jego rozkład na złożu katalizatora w reaktorze utleniania amoniaku jest obecnie najpowszechniej stosowaną metodą gdyż nie wymaga właściwie żadnych zmian w ciągu produkcyjnym kwasu, a więc nie ma potrzeby dodatkowych inwestycji, prac związanych z przebudową instalacji itp. W przypadku instalacji już funkcjonujących często nie ma wręcz miejsca na dobudowanie dodatkowej infrastruktury.

Nie jest to droga jedyna, można rozkład  $N_2O$  prowadzić na końcu ciągu technologicznego.

## 5. Usuwanie podtlenku azotu w procesach niskotemperaturowych

Rozkład  $N_2O$  w procesie wysokotemperaturowym w reaktorze utleniania amoniaku ma wiele zalet, ale nie likwiduje podtlenku azotu, który może tworzyć się w dalszych etapach produkcyjnych kwasu azotowego. Powstaje go tam znacznie mniej niż na początku ciągu technologicznego, ale nie można go pominąć. Źródłem dodatkowego podtlenku azotu są głównie uboczne reakcje zachodzące, w proekologicznym procesie usuwania  $NO_x$  z gazów resztkowych przez selektywną katalityczną redukcję (SCR) amoniakiem, gdyż ich redukcji do azotu może towarzyszyć częściowa redukcja do  $N_2O$ . Szczególnie przy niewłaściwym katalizatorze, zbyt wysokim stosunku  $NH_3/NO_x$  i temperaturze powyżej  $350^\circ C$ . Stąd proces usuwania  $N_2O$  na końcu ciągu technologicznego jest interesujący. Proces może być wtedy prowadzony w znacznie łagodniejszych warunkach, a dodatkowo nie wymaga się w tym miejscu selektywności – wręcz przeciwnie, najbardziej efektywne byłby katalizator sprzyjający rozkładowi lub redukcji zarówno  $N_2O$  jak  $NO_x$ .

Realizacja tego rozwiązania oznacza jednak konieczność wybudowania dodatkowego reaktora, połączonego zazwyczaj z dodatkowym wymiennikiem ciepła, co znacznie podnosi koszty inwestycyjne i ruchowe (dodatkowe zużycie ciepła). Z tego powodu proces niskotemperaturowy może być zastosowany tylko w ok. 10 % istniejących instalacji kwasu azotowego [38] i w instalacjach nowobudowanych.

Katalizator do usuwania  $N_2O$  w procesie niskotemperaturowym musi być odporny na negatywne działanie składników gazów resztkowych. Szczególnie negatywny wpływ na aktywność badanych katalizatorów wywoływała obecność pary wodnej – w mniejszym stopniu tlenu. Silnie ograniczają aktywność tlenki azotu (II i IV); ale np. katalizator zawierający żelazo w matrycy zeolitowej był na nie odporny, a nawet ich obecność przyspieszała rozkład  $N_2O$ .

W instalacjach laboratoryjnych i pilotowych przebadano katalizatory zawierające tlenki proste, spinele, perowskity oraz materiały otrzymywane z prekursorów hydrotalkitowych [1].

Pierwszym katalizatorem zastosowanym w skali przemysłowej jest katalizator zeolitowy z podstawionym żelazem, w procesie EnviNO<sub>x</sub><sup>®</sup> opracowanym przez firmę Uhde [39, 40]. Proces prowadzony jest w temperaturze 400 – 500°C w układzie dwustopniowym, w pierwszym stopniu następuje rozkład  $N_2O$  a w drugim selektywna redukcja  $NO_x$  amoniakiem. Odmianą tego procesu jest redukcja  $N_2O$  na zeolitach za pomocą węglowodorów [41, 42], najczęściej metanu, która została wykorzystana w kilku instalacjach kwasu azotowego [43, 44]. Podobne katalizatory zeolitowe opracowała firma IRMA z Francji [45] i CRI [46].

Również w Instytucie Nawozów Sztucznych we współpracy z Wydziałem Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego opracowano katalizator o stosunkowo prostym składzie i strukturze potrójnie dotowanego spinelu kobaltowego [47, 48, 49, 50, 51, 52], który wykazuje wysoką aktywność i odporność na składniki inhibitujące gazów wylotowych oraz pozwala na uzyskanie wysokiego stopnia rozkładu  $N_2O$  w temperaturze ok. 350°C. Katalizator aktualnie przechodzi długotrwałe testy w pilotowej instalacji kwasu azotowego w warunkach typowych dla instalacji przemysłowej.

## Podsumowanie

Zmniejszenie wpływu populacji ludzkiej na wzrost średniej temperatury Ziemi jest przedmiotem szeregu poczynań rozwiniętych społeczeństw. Oszczędniejsze zużycie energii, sięgnięcie po odnawialne jej źródła okazuje się być niewystarczające. Propozycje wychwytywania ditlenku węgla, zmniejszenia emisji metanu z upraw ryżu, czy hodowli zwierząt są, w chwili obecnej, poza możliwościami praktycznymi. Usuwanie podtlenku azotu z instalacji produkcyjnych kwasu azotowego jest bardzo efektywną drogą realizacji znacznej części oczekiwań ekologicznych, zarówno w skali globalnej, poszczególnych krajów, jak i zakładów produkujących nawozy. W tym ostatnim przypadku, bez posunięć modernizacyjnych, musiałyby one kupować tzw. „prawa do emisji”, co znacznie podwyższałoby koszty produkcji. Modernizacja instalacji w celu radykalnego obniżenia emitowania podtlenku azotu jest więc efektywnym działaniem także w aspekcie mikroekonomii.

Obecnie dominującą pozycję w rozwiązaniach technicznych zajmuje rozkład  $N_2O$  w wysokiej temperaturze (780 – 940°C) pod siatkami utleniającymi amoniak ( $HTdeN_2O$ ). Oferowane na rynkach światowych (także przez INS) są zarówno projekty wdrożeniowe jak i katalizatory.

Rozkład niskotemperaturowy (400 – 500°C) jest mniej popularny, ponieważ wymaga daleko idącej ingerencji w ciąg technologiczny i inwestycji w osobny reaktor  $deN_2O$ . Ta sytuacja może się radykalnie zmienić, gdyby udało się opracować katalizator umożliwiający jednoczesny rozkład/redukcję resztkowego  $NO_x$  i  $N_2O$  w tych samych warunkach. W tym obszarze intensywnie badane złożone struktury mieszanych tlenków (zeolity, perowskity, itp.) mogą zaowocować sukcesem.

## Literatura

- [1] F. Kapteijn, J. Rodrigues-Mirasol, J.A. Moulijn., *Appl. Catal. B: Environ.*, **9** (1996) 25-64.
- [2] J. Perez-Ramirez., F. Kapteijn, K. Schöffel, J.A. Moulijn.: *Appl. Catal. B: Environ.*, **44** (2003) 117-151.
- [3] Raport Międzynarodowej Agencji Energetycznej (IEA).

- [4] L. Connock, *Nitrogen+Syngas*, **295** (2008) 29-44.
- [5] J. Perez-Ramirez, *Appl. Catal. B: Environ.*, **70** (2007) 31-35.
- [6] <http://en.wikipedia.org/wiki/SpaceShipOne> ; <http://www.scaled.com/projects/tierone/>
- [7] A. Bielański, *Podstawy chemii nieorganicznej*, PWN, Warszawa 2007, str. 660-661.
- [8] Patent USA, No. 5587135.
- [9] F. Klinger, NOXCONF 2001, (2001), Session 7, 1-6.
- [10] Dyrektywa Komisji Europejskiej 2011/278/UE z dnia 27 kwietnia 2011 r.
- [11] Ustawa z dnia 28 kwietnia 2011 r., Dz.U. Nr 122, Poz. 695, 7366-7394.
- [12] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Vol. 4, Verlag Chemie, Berlin, (1936) 558-597.
- [13] W.M. Kalback, C.M. Sliepcevic, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **17** (1978) 165.
- [14] L. Obalova, B. Bernauer, Katalyticky, *Chem. Listy*, **97** (2003) 255-259.
- [15] V.A. Kondratenko, M. Baerns, *J. Catal.*, **225** (2004) 37-44
- [16] E. Wilczkowska, K. Krawczyk, J. Petryk, J.W. Sobczak, Z. Kaszukur, *Appl. Catal. A: Gen.*, **389** (2010) 165.
- [17] E.V. Kondratenko, V.A. Kondratenko, M. Santiago, J. Perez-Ramirez, *J. Catal.*, **256** (2008) 248.
- [18] *Dutch Notes on BAT for the Production of Nitric Acid*, Ministry of Housing, Spatial Planning, and the Environment, the Hague, The Netherlands, 1999.
- [19] *BAT for Pollution Prevention and Control in European Fertilizer Industry* (<http://www.efma.org/publications>).
- [20] B.T. Horner, *Platinum Metals Rev.*, **35** (1991) 58-64.
- [21] [http://www.ez-ocm.ru/en/catalog/woven\\_and\\_knitted\\_gauzes/](http://www.ez-ocm.ru/en/catalog/woven_and_knitted_gauzes/).
- [22] V.I. Vanchurin, E.V. Golovnya, A.V. Yashchenko, *Catal. Ind.*, **4** (2012) 105-109.
- [23] T.P. Gajdej, *Khim. Prom.*, **87** (2010) 289.
- [24] J.P. Dacquain, C. Dujardin, P. Granger, *J. Catal.*, **253** (2008) 37.
- [25] Ch. Ohnishi, S. Iwamoto, M. Inoue, *Chem. Eng. Sci.*, **63** (2008) 5076.
- [26] <http://www.ravindraheraeus.com/products/ftcgauzes.htm>.
- [27] Nitrogen + Syngas, **277** (2005) 42.
- [28] F.J. Perez-Alonso, I. Melián-Cabrera, M. López Granados, F. Kapteijn, J.L.G Fierro, *J. Catal.*, **239**, (2006) 340.
- [29] „A Real Reduction”, *Nitrogen*, **279** (2006) 45-51.
- [30] Patent PL 206340.
- [31] Patent PL 207666.
- [32] A. Gołębiowski, J. Kruk, M. Wilk, *Przem. Chem.*, **85** (2006) 8-9.
- [33] G. Giecko, T. Borowiecki, W. Gac, J. Kruk, *Catal. Today*, **137** (2008) 403-409.
- [34] J. Kuiper, *High Temperature Reduction of Nitrous Oxide Emission from Nitric Acid Production Plants*. Novem Project No 375001/0080, Continental Engineering bv, Amsterdam, Oct. 2001.
- [35] <http://legsyst.infomil.nl/legsyst/noxconf/uk/pdf/n2o/schoffel.pdf>.
- [36] <http://ji.unfccc.int/UserManagement/FileStorage/WAXQLYRVGHK1EPZ728FUMJ0N5IO6D9>.
- [37] Patent WO 99/64139.
- [38] ECOFYS Project No. PECSNL082164, Nov. 2009.
- [39] ThyssenKrupp Techforum, July 2005.
- [40] [http://www.uhde.eu/fileadmin/documents/brochures/uhde\\_brochures\\_pdf\\_en\\_5000028.pdf](http://www.uhde.eu/fileadmin/documents/brochures/uhde_brochures_pdf_en_5000028.pdf).
- [41] Uhde Fertiliser Symposium 2006, Dortmund, May 17-19, 2006.
- [42] M. Groves, R. Maurer, M. Schwefer, R. Siefert, Nitrogen 2006, Vienna, 12-15 March, 2006, 121-133.
- [43] I. Blazsek, Nitrogen & Synfas 2008, Moscow, 20-23 April, 2008, 135-142.
- [44] Materiały reklamowe firmy Uhde, 2010.
- [45] [www.irmatech.com](http://www.irmatech.com).
- [46] [www.cricatalyst.com](http://www.cricatalyst.com).
- [47] Zgł. pat. pol. P-385 251, 2008.
- [48] Zgł. pat. pol. P-386 890, 2008.
- [49] Zgł. pat. europ. PCT/PL2009/000050, 2009.
- [50] M. Inger, M. Saramok, M. Wilk, P. Stelmachowski, F. Zasada, G. Maniak, W. Piskorz, A. Adamski, A. Kotarba, Z. Sojka, P. Granger, *Przem. Chem.*, **88** (2009) 1307-1313.
- [51] Zgł. pat. pol. P-393 991, 2011.
- [52] Zgł. pat. pol. P-393 992, 2011.