

Niskotemperaturna selektivna katalitička redukcija dušikovih oksida u proizvodnji dušične kiseline primjenom tekućeg amonijaka

KUI – 23/2011
Prispjelo 17. veljače 2011.
Prihvaćeno 2. lipnja 2011.

N. Zečević,* M. Ljubičić, D. Vdović,
K. Mikoč, I. Herjavec i Ž. Kabljanac

Petrokemija d. d.,
Profitni centar Proizvodnja gnojiva,
44 320 Kutina, Hrvatska

U radu je prikazana primjena niskotemperaturne selektivne katalitičke redukcije dušikovih oksida u otpadnom plinu od proizvodnje dušične kiseline. Selektivna katalitička redukcija provodi se heterogenim katalizatorom TiO_2/WO_3 nanesenim na nosač od Al_2O_3 velike aktivne površine po obujmu, oblika pčelinjeg saća. Prikazana je učinkovitost selektivne katalitičke redukcije u temperaturnom području otpadnog plina od 180 do 230 °C uz izravnu primjenu tekućeg amonijaka, bez prethodnog isparavanja u plinovito stanje. Posebnom izvedbom sustava za izravno doziranje tekućeg amonijaka te omogućavanjem učinkovite homogenizacije s otpadnim plinom postignute su emisije dušikovih oksida od 100,0 do 185,0 mg m^{-3} izraženih kao NO_2 u otpadnom plinu. Pokazano je da niskotemperaturna selektivna katalitička redukcija uz izravnu primjenu tekućeg amonijaka otvara novu mogućnost za smanjenje emisije dušikovih oksida u proizvodnji dušične kiseline. Istodobno se izbjegava svaka mogućnost pojave dušikovih oksida nakon heterogenog katalizatora u procesu naknadnog iskorištenja energije otpadnog plina u plinskoj turbini. Izravnom primjenom tekućeg amonijaka omogućen je jednostavniji sustav selektivne katalitičke redukcije dušikovih oksida u otpadnom plinu, bez dodatne operacije isparavanja i predgrijavanja te se ostvaruje ekonomski i energetski učinkovitije smanjenje emisije dušikovih oksida uz poštovanje zakonskih odredbi o graničnim emisijama.

Ključne riječi: *Selektivna katalitička redukcija, dušikov oksid, tekući amonijak, dušična kiselina*

Uvod

Dvotlačni proces¹ industrijske proizvodnje dušične kiseline u Profitnom centru Proizvodnja gnojiva Petrokemije d. d. prema licenci Grande Paroissea provodi se od 1968. Oksidacijom plinovitog amonijaka u struji predgrijanog zraka katalizatorskim se mrežama izrađenim od legure platine, paladija i rodija po svakoj proizvodnoj liniji proizvodi 405 t d^{-1} HNO_3 (izraženo kao čista kiselina) uz emisiju otpadnih plinova od oko 58 000 $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$ (pri n. u.). Neobrađeni otpadni plin prije konačnog ispuštanja u atmosferu sadrži najviše 1100,0 mg m^{-3} dušikovih oksida izraženih kao NO_2 . Prema važećoj zakonskoj regulativi² i smjernicama propisanim u najbolje raspoloživim tehnikama za proizvodna postrojenja³ postojeća postrojenja za proizvodnju dušične kiseline moraju udovoljavati graničnoj vrijednosti emisije dušikovih oksida izraženih kao NO_2 od 450 mg m^{-3} , odnosno 185,0 mg m^{-3} . Radi navedenih zakonskih obveza i zaštite zraka grada Kutine postojeće emisije dušikovih oksida u otpadnom plinu morale su se smanjiti ispod navedene granične vrijednosti. Emisije dušikovih oksida iz stacionarnih izvora smanjuju se neselektivnom⁴ i selektivnom katalitičkom redukcijom.^{5,6}

Za razliku od neselektivne katalitičke redukcije, gdje se fosilnim gorivom reduciraju svi dušikovi oksidi prisutni u otpadnom plinu, selektivnom katalitičkom redukcijom reduciraju se samo NO i NO_2 odgovarajućim reducirajućim sredstvom. Kao djelotvorno redukcijsko sredstvo upotrebljava se plinoviti amonijak.⁷ S obzirom na specifičan odabir katalizatora i primjenu plinovitog amonijaka otpadni plin mora ispunjavati određene temperaturne uvjete kako bi došlo do učinkovite redukcije dušikovih oksida do dušika i vode, čime se ujedno izbjegava suvišak amonijaka nakon heterogenog katalizatora, odnosno nastajanje potencijalno opasnog amonijeva nitrata. Budući da je konvencionalna selektivna katalitička redukcija energetski neučinkovita zbog isparavanja tekućeg amonijaka i potrebe za odgovarajućim temperaturnim uvjetima, razvijena je niskotemperaturna selektivna katalitička redukcija dušikovih oksida u proizvodnji dušične kiseline uz izravnu primjenu tekućeg amonijaka bez potrebe za njegovim prethodnim prevodnjem u plinovitu fazu. Dakle navedenim se postupkom ostvaruje zadovoljavajuća redukcija dušikovih oksida, a veća ekonomičnost osigurana je manjim ulaganjem u opremu i uštedama na rashladnoj vodi i pari koji se troše na isparavanje tekućeg amonijaka. Istodobno se otpadni plinovi i dalje mogu iskoristiti za pokretanje plinske turbine. U razvoju i realizaciji postupka smanjenja emisije dušikovih oksida kao isporučilac opreme sudjelovala je tvrtka EnProSol, Inc.

* Autor za dopisivanje: Nenad Zečević, dipl. inž.,
e-pošta: nenad.zecevic@petrokemija.hr

Ekperimentalni dio

U primijenjenom sustavu niskotemperaturne selektivne katalitičke redukcije dodavanje se tekućeg amonijaka kontrolira ventilom za redukciju tlaka, Coriolisova mjerila protoka ABB FCM2000 preciznosti $\pm 0,75\%$, pneumatskog regulacijskog ventila s digitalnim pretvaračem tlaka instrumentnog zraka u strujni signal od 4 do 20 mA te dozirne cijevi promjera 30 mm i duljine 520 mm. Na dozirnoj cijevi nalazi se pet otvora promjera 3 mm raspoređenih na međusobnoj udaljenosti od 85 mm. Dozirna cijev nalazi se na udaljenosti od 1500 mm od ulaza otpadnih plinova u selektivni heterogeni katalizator. Za proces niskotemperaturne selektivne katalitičke redukcije NO i NO₂ do N₂ primijenjen je heterogeni katalizator TiO₂/WO₃ na nosaču od Al₂O₃ izveden u obliku pčelinjeg saća, kojim se ostvaruje velika aktivna površina po obujmu uz minimalan pad tlaka. Pad tlaka kod maksimalnog proizvodnog kapaciteta iznosi 30 mbar. Katalizator je smješten u cilindričnu čeličnu posudu promjera 1220 mm i duljine 3460 mm, čime se postiže obujam specifičnog heterogenog katalizatora od 4,04 m³. Prema tome je 1 m³ selektivnog heterogenog katalizatora u jednom satu opterećen s od 10 750 m³ do 14 350 m³ otpadnog plina. Radi učinkovitije homogenizacije otpadnog plina s tekućim amonijakom izveden je poseban homogenezator od poprečnih čeličnih prepreka širine 25 mm podjednako razmještenih u cjevovodu promjera 520 mm i smještenih neposredno prije kontakta otpadnog plina s katalizatorom. Učinkovitost selektivne katalitičke redukcije tekućeg amonijaka u temperaturnom području otpadnog plina od 180 do 230 °C ispitivana je kontinuiranim mjerenjem koncentracija NO_x (NO i NO₂) kemiluminiscentnim⁸ plinskim analizatorom California Analytical Model 605 HCLD s fotodiodom toplinski stabiliziranom Peltierovim hladilom mjernog područja od 0 do 6000 mg m⁻³. Provjera kontinuiranog mjerenja koncentracija dušikovih oksida u otpadnom plinu provedena je laboratorijskim putem kemiluminiscentnim analizatorom CLD 62 ECO PHYSICS s pripadajućom fotodiodom. Mjerno područje laboratorijskog analizatora za dušikove okside u otpadnom plinu je od 0 do 1100 mg m⁻³.

Kontrola operacije dodavanja tekućeg amonijaka provedena je povratno-uzročnom spregom između izmjerenih koncentracija dušikovih oksida u otpadnom plinu kontinuiranim analizatorom i otvora pneumatskog regulacijskog ventila. Analizatorom dušikovih oksida u otpadnom plinu, mjerilom protoka te temperaturnom blokadom kontrolirana je pouzdanost dodavanja tekućeg amonijaka radi sprječavanja nastanka eksplozivnog amonijeva nitrata. Ispitivana je učinkovitost niskotemperaturne selektivne katalitičke redukcije u temperaturnom području otpadnog plina na ulazu u selektivni heterogeni katalizator od 180 do 230 °C uz odgovarajući protok tekućeg amonijaka potreban za održavanje vrijednosti masene koncentracije dušikovih oksida izraženih kao NO₂ na izlazu iz selektivnog heterogenog katalizatora do 185,0 mg m⁻³.

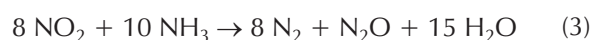
Rezultati i rasprava

Selektivna katalitička redukcija dušikovih oksida u otpadnom plinu dobro je poznata tehnologija smanjenja njihove emisije iz stacionarnih izvora te motora s unutarnjim sago-

rijevanjem.^{9,10} Radi postizanja učinkovite selektivne katalitičke redukcije dušikovih oksida najviše se primjenjuju selektivni heterogeni katalizatori na bazi plemenitih metala te plinoviti amonijak kao redukcijsko sredstvo. Redukcija dušikovih oksida selektivnim heterogenim katalizatorom s amonijakom kao reducensom prikazana je sljedećim kemijskim reakcijama:

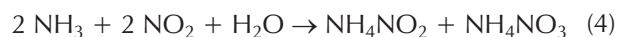


U svakoj kataliziranoj reakciji amonijaka nastaje i određena količina dušikova(I) oksida. Isto tako tijekom selektivne katalitičke redukcije dušikovih oksida u proizvodnji dušične kiseline nastaje dušikov(I) oksid prema sljedećoj jednadžbi:



Budući da je dušikov(I) oksid prepoznat kao staklenički plin, koji i inače nastaje u procesu proizvodnje dušične kiseline tijekom oksidacije plinovitog amonijaka na katalizatorskim mrežama izrađenim od slitine platine, paladija i rodija, razvijene su različite tehnologije za smanjenje emisije dušikova(I) oksida³ kako bi bile manje od graničnih vrijednosti.

Kod opisanog sustava, osim primjene plinovitog amonijaka potrebno je osigurati i temperaturu otpadnog plina od najmanje 250 °C, da bi bila učinkovita adsorpcija molekula NH₃ na aktivna mjesta katalizatora.¹¹ Postizanjem temperaturnih uvjeta otpadnog plina također se osiguravaju i uvjeti koji ne dopuštaju nastanak opasnog amonijeva nitrata. Naime, u slučaju nedovoljno učinkovitog selektivnog katalizatora te kod nižih temperatura otpadnog plina postoji mogućnost nastanka eksplozivnog amonijeva nitrata prema sljedećoj reakciji:¹²



Primjena plinovitog amonijaka zahtijeva dodatnu procesnu opremu za njegovo isparavanje do plinovitog stanja i predgrijavanje uz neizbježan utrošak energije posredstvom rashladne vode i pare, pri čemu se dodatno povećavaju ulaganje i troškovi za održavanje cjelokupnog sustava. Isto tako je djelotvoran rad plinske turbine za pokretanje kompresora za dobavu zraka i kompresora za povećanje tlaka dušikova plina u drugom stupnju proizvodnje dušične kiseline uvjetovan temperaturom otpadnog plina u području od 210 do 230 °C. Naime proces proizvodnje dušične kiseline na lokaciji u Kutini projektiran je tako da je nemoguće postići veće temperature otpadnog plina od 240 °C na ulazu u plinsku turbinu. Zbog toga je bilo potrebno ostvariti sustav niskotemperaturne selektivne katalitičke redukcije dušikovih oksida u otpadnom plinu uz primjenu tekućeg amonijaka. Uzimajući u obzir pozitivne rezultate dobivene niskotemperaturnom selektivnom katalitičkom redukcijom dušikovih oksida kod dizelskih motora s unutarnjim izgaranjem¹² izveden je sličan sustav koji je primijenjen za selektivnu katalitičku redukciju dušikovih oksida u otpadnom plinu od proizvodnje dušične kiseline. Na temelju navedenih rezultata primijenjen je selektivni heterogeni katalizator na bazi TiO₂/WO₃ nanesen na nosač od Al₂O₃ oblika pčelinjeg saća kojim se postiže velika aktivna površina po obujmu uz minimalan pad tlaka. Radi jednostavnije izvedbe te energetske uštede tekući je amonijak izravno dodavan, budući da je navedeni katalizator manje osjetljiv na

kontakt s tekućim amonijakom u odnosu na selektivne heterogene katalizatore na bazi plemenitih metala.^{13,14} Radi izvedbe najučinkovitijeg sustava izravnog dodavanja tekućeg amonijaka uzeta je u obzir fleksibilnost proizvodnog procesa dušične kiseline od 75 do 100 % u odnosu na njezin projektirani kapacitet. Za izvedbu sustava uzete su u obzir projektirane procesne veličine, koje su prikazane u tablici 1. Iz tablice 1 vidljivo je da je obujamski protok otpadnog plina tijekom proizvodnje dušične kiseline u području od 43 500 do 58 000 m³ h⁻¹ (preračunato na n. u.), pri čemu maksimalna vrijednost masene koncentracije dušikovih oksida izraženih kao NO₂ u otpadnom plinu iznosi 1100 mg m⁻³. Isto tako vidljivo je da je temperatura otpadnog plina između 180 i 230 °C, što je uvjetovano energetskim i temperaturnim profilom cjelokupnog procesa. Kao redukcijsko sredstvo odabran je tekući amonijak, koji se izravno dodaje posebno izvedenim sustavom u procesni tok otpadnog plina čiji se maseni protok kontrolira masenim mjerilom protoka. Nakon dodavanja tekućeg amonijaka u procesni tok otpadnog plina maksimalna homogenizacija ostvaruje se posebno izvedenim sustavom mješača prije kontakta smjese sa selektivnim katalitičkim katalizatorom. Temperatura tekućeg amonijaka u cjevovodu ovisno o okolnim uvjetima nalazi se u području od 5,0 do 35,0 °C, dok se tlak podešava u području od $p_{abs} = 11,0 - 15,0$ bar.

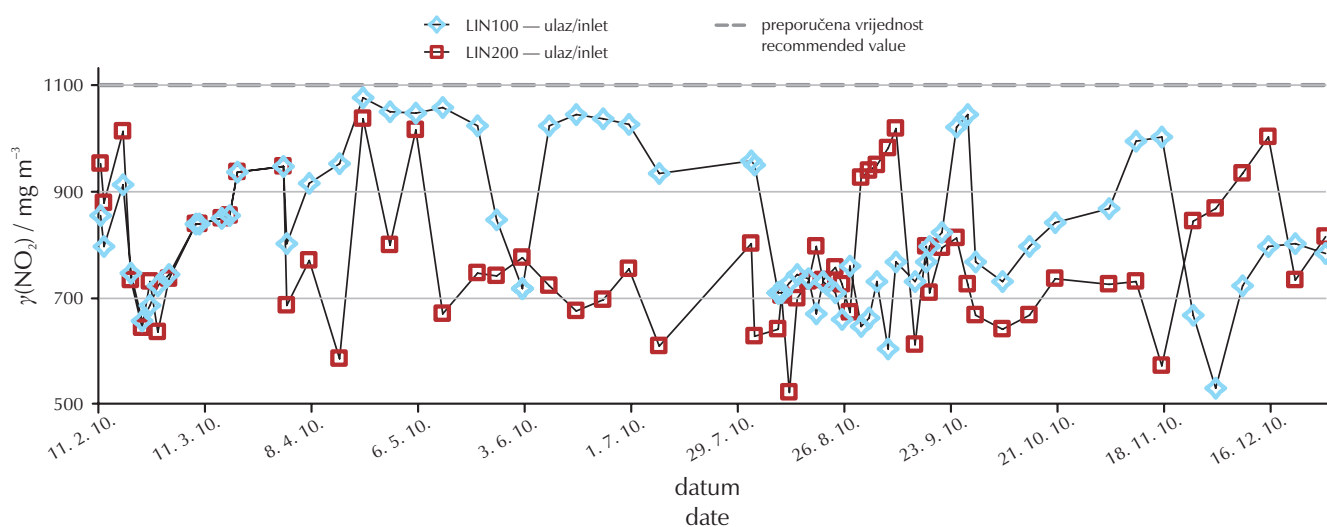
Uzimajući u obzir jednadžbe (1) i (2), uočava se da je za redukciju svakog mola NO₂, odnosno NO potrebno oko 1,33 mola te 0,67 mola amonijaka. Budući da je cjelokupni sustav izveden tako da se na izlazu iz selektivnog heterogenog katalizatora željela postići vrijednost od najviše 185,0 mg m⁻³ dušikovih oksida izraženih kao NO₂, maseni protok tekućeg amonijaka ovisno o proizvodnom kapacitetu dušične kiseline podešavan je u području od 6,0 do 20,0 kg h⁻¹. S navedenim masenim protokom tekućeg amonijaka održavana je emisija dušikovih oksida izraženih kao NO₂ na izlazu iz selektivnog heterogenog katalizatora do najviše 185,0 mg m⁻³.

T a b l i c a 1 – Projektirane procesne veličine proizvodnje dušične kiseline dvotlačnim postupkom u području proizvodnih kapaciteta od 75 do 100 % u odnosu na projektirani kapacitet za jednu proizvodnu liniju

T a b l e 1 – Designed process quantities of nitric acid production by the dual-pressure procedure in the capacity range from 75 to 100 % in comparison with the designed capacity for one production line

Procesna veličina Process quantities	Vrijednost Value
Q(otpadni plin) / m ³ h ⁻¹ Q(tail gas) / m ³ h ⁻¹	43 500 – 58 000
θ (otpadni plin) / °C θ (tail gas) / °C	180 – 230
p_{abs} (otpadni plin) / bar p_{abs} (tail gas) / bar	8,70 – 9,00
φ (O ₂ , otpadni plin) / % φ (O ₂ , tail gas) / %	3,0 – 4,0
γ (NO) / mg m ⁻³	max. 442
γ (NO ₂) / mg m ⁻³	max. 430
γ (NO+NO ₂ kao NO ₂) / mg m ⁻³ γ (NO+NO ₂ as NO ₂) / mg m ⁻³	max. 1100

Na slici 1 prikazane su koncentracije dušikovih oksida izraženih kao NO₂ na ulazu u selektivni heterogeni katalizator TiO₂/WO₃ kod različitih proizvodnih kapaciteta u razdoblju od veljače do prosinca 2010. na obje proizvodne linije. Iz prikupljenih podataka vidljivo je da se unutar projektiranog kapaciteta proizvodnje postižu projektirane vrijednosti koncentracija dušikovih oksida izraženih kao NO₂ u otpadnom plinu od maksimalno 1100 mg m⁻³ što je u skladu s projektiranim vrijednostima.



S l i k a 1 – Masene koncentracije dušikovih oksida izraženih kao NO₂ u otpadnom plinu pri normalnim uvjetima (101 325 Pa, 273 K) na ulazu u selektivni katalizator TiO₂/WO₃ na obje proizvodne linije u području proizvodnih kapaciteta od 75 do 100 % za razdoblje od veljače do prosinca 2010.

F i g. 1 – Mass concentration of nitrogen oxides expressed as NO₂ in tail gas at normal conditions (101 325 Pa, 273 K) at the inlet of the selective catalyst TiO₂/WO₃ on both production lines in the production capacity range of 75 to 100 % for the period February to December 2010

Isto tako vidljivo je izvrsno slaganje između prosječnih vrijednosti koncentracija dušikovih oksida izraženih kao NO_2 u otpadnom plinu na obje proizvodne linije. U slučaju proizvodne linije 100 prosječna masena koncentracija dušikovih oksida izraženih kao NO_2 u otpadnom plinu iznosi $829,0 \text{ mg m}^{-3}$, dok na liniji 200 iznosi $777,0 \text{ mg m}^{-3}$. Učinkovitost selektivne katalitičke redukcije dušikovih oksida uz primjenu izravnog dodavanja tekućeg amonijaka ispitivana je u temperaturnom području od 180 do $230 \text{ }^\circ\text{C}$.

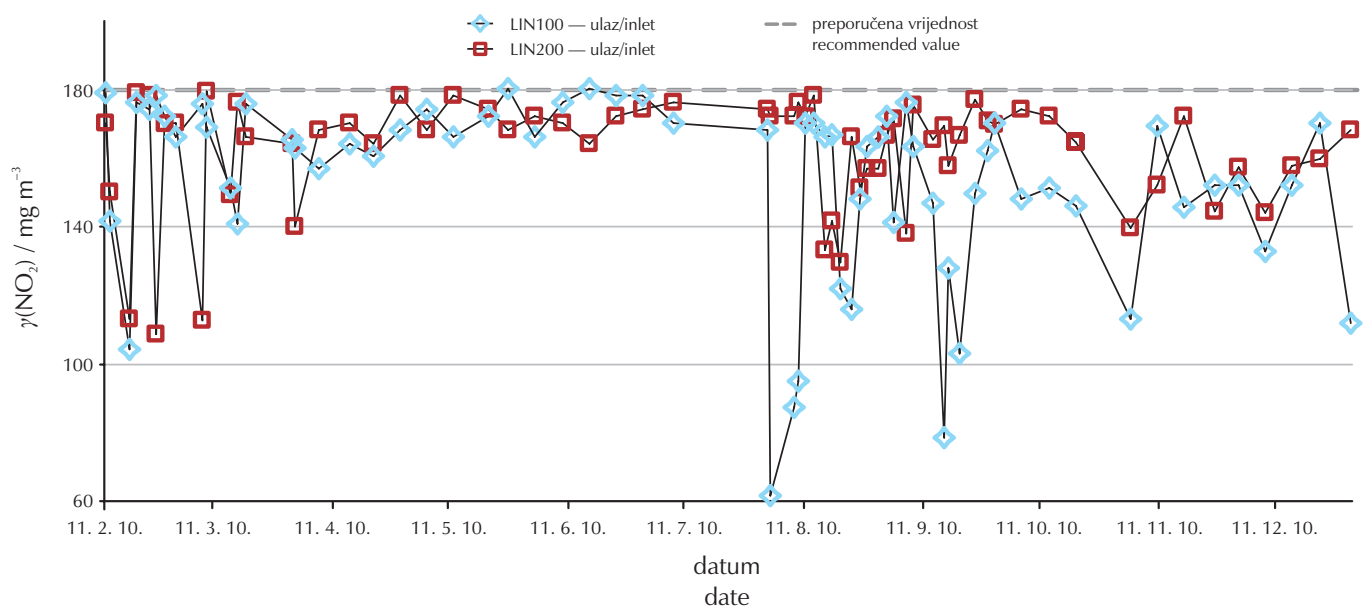
Na slici 2 prikazani su rezultati emisije dušikovih oksida izraženih kao NO_2 u temperaturnom području otpadnog plina od 180 do $230 \text{ }^\circ\text{C}$ na izlazu iz selektivnog heterogenog katalizatora TiO_2/WO_3 uz izravno dodavanje tekućeg amonijaka u razdoblju od veljače do prosinca 2010. za obje proizvodne linije. Maseni protok tekućeg amonijaka održavan je u području od $6,0$ do $20,0 \text{ kg h}^{-1}$, ovisno o ulaznoj koncentraciji dušikovih oksida te o temperaturi otpadnog plina. Iz prikazanih podataka vidljivo je da se primjenom tekućeg amonijaka u navedenom temperaturnom području i odabranim selektivnim heterogenim katalizatorom najveća masena koncentracija dušikovih oksida izraženih kao NO_2 može ograničiti na $185,0 \text{ mg m}^{-3}$. Isto tako vidljivo je izvrsno slaganje koncentracija dušikovih oksida izraženih kao NO_2 na obje proizvodne linije, pri čemu je na liniji 100 ostvarena prosječna vrijednost od $153,0 \text{ mg m}^{-3}$, dok je na liniji 200 ista iznosila $163,0 \text{ mg m}^{-3}$. Radi određivanja najbolje temperaturne učinkovitosti selektivne katalitičke redukcije na selektivnom heterogenom katalizatoru TiO_2/WO_3 izravnom primjenom tekućeg amonijaka provjerena je temperaturna ovisnost redukcije dušikovih oksida izraženih kao NO_2 uz nepromijenjen maseni protok tekućeg amonijaka. Na slici 3 prikazani su rezultati temperaturne ovisnosti selektivne katalitičke redukcije uz primjenu stalnog masenog protoka tekućeg amonijaka od $13,0 \text{ kg h}^{-1}$ te stalne koncentracije dušikovih oksida izraženih kao NO_2 na ulazu

u selektivni heterogeni katalizator TiO_2/WO_3 kod 100% proizvodnog kapaciteta. U obzir su uzete prosječne vrijednosti koncentracija dušikovih oksida izraženih kao NO_2 na ulazu u selektivni heterogeni katalizator TiO_2/WO_3 od $800,0 \text{ mg m}^{-3}$ mjenjenih tijekom 24 sata svakih sat vremena.

Iz rezultata prikazanih na slici 3 vidljivo je da se uz konstantne uvjete protoka tekućeg amonijaka te stalne ulazne koncentracije dušikovih oksida izraženih kao NO_2 , učinkovitost selektivne katalitičke redukcije povećava s povećanjem temperature. U ispitivanom temperaturnom području od 180 do $230 \text{ }^\circ\text{C}$ najbolja i približno jednaka učinkovitost postiže se u temperaturnom području od 210 do $230 \text{ }^\circ\text{C}$. Dobiveni podatci omogućili su siguran rad s odabranim selektivnim heterogenim katalizatorom TiO_2/WO_3 , pri čemu su ispunjeni sigurnosni uvjeti koji sprječavaju nastanak opasnog amonijeva nitrata.

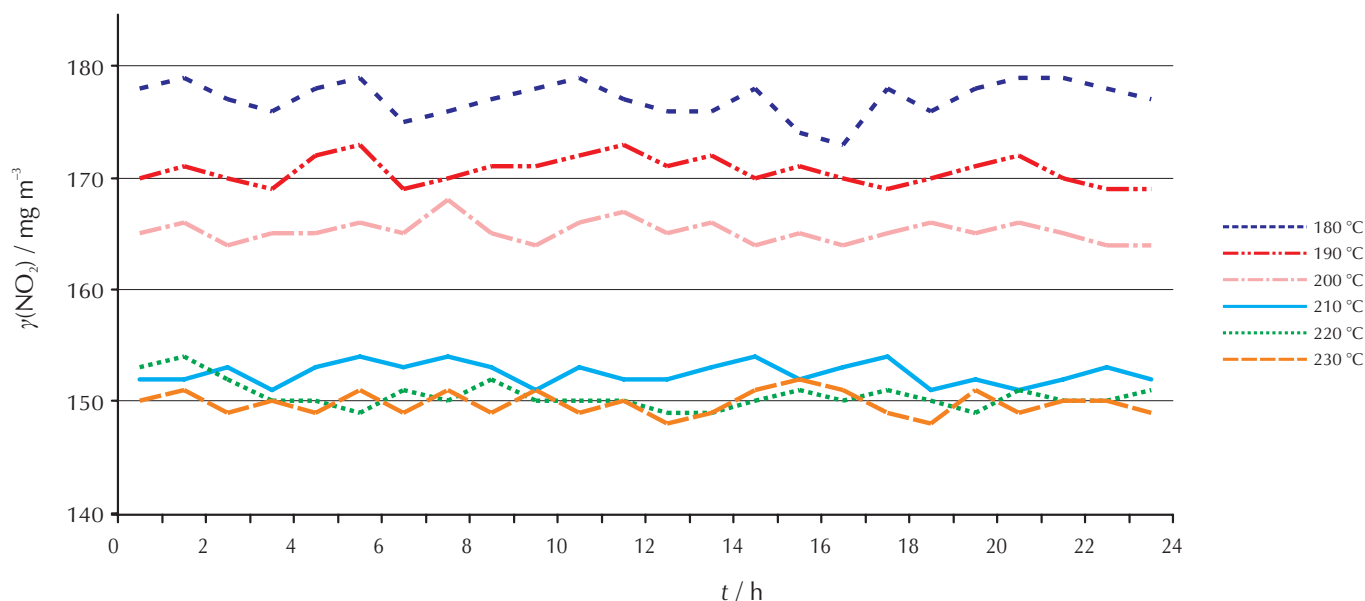
Naime na temperaturama ispod $180 \text{ }^\circ\text{C}$ može nastati opasan amonijev nitrat ako se u smjesi nalaze amonijak i dušikovi oksidi. Kako bi se izbjegli uvjeti nastanka amonijeva nitrata na sustavu selektivne katalitičke redukcije, izveden je sigurnosno-blokadni uvjet koji u slučaju pada temperature otpadnog plina ispod $210 \text{ }^\circ\text{C}$ automatski zatvara regulacijski ventil za izravno dodavanje tekućeg amonijaka. Osim toga, drugi sigurnosni uvjet je kontinuirano praćenje potrošnje tekućeg amonijaka i koncentracija dušikovih oksida u otpadnom plinu putem masenog mjerila protoka i kontinuiranog analizatora, pri čemu su podešene alarmne vrijednosti u slučaju prekoračenja stehiometrijski potrebne količine tekućeg amonijaka za redukciju dušikovih oksida.

Shema sustava niskotemperaturne selektivne katalitičke redukcije dušikovih oksida u otpadnom plinu tijekom proizvodnje dušične kiseline uz izravnu primjenu tekućeg amonijaka prikazana je na slici 4.



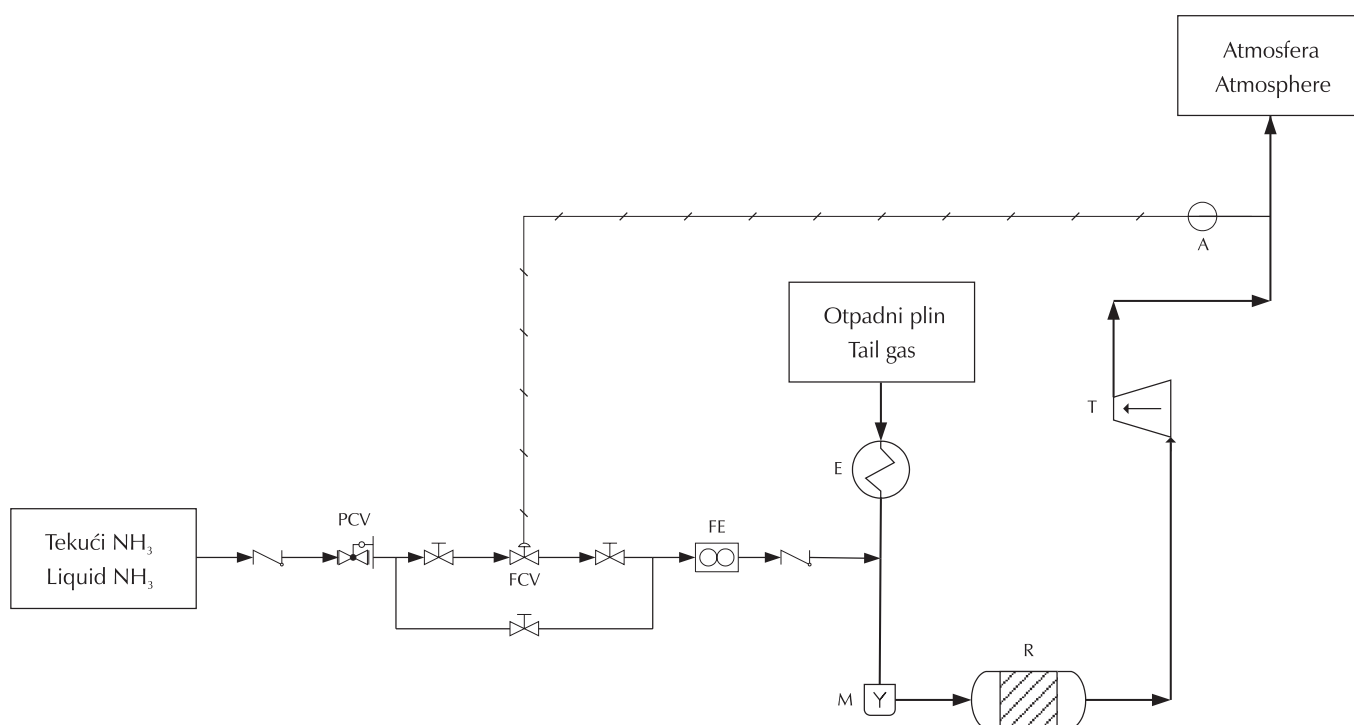
Slika 2 – Masene koncentracije dušikovih oksida izraženih kao NO_2 u otpadnom plinu pri normalnim uvjetima ($101\ 325 \text{ Pa}$, 273 K) na izlazu iz selektivnog heterogenog katalizatora TiO_2/WO_3 na obje proizvodne linije u području proizvodnih kapaciteta od 75 do 100% za razdoblje od veljače do prosinca 2010. uz izravno dodavanje tekućeg amonijaka te temperaturu otpadnog plina od 180 do $230 \text{ }^\circ\text{C}$

Fig. 2 – Mass concentration of nitrogen oxides expressed as NO_2 in tail gas at normal conditions ($101\ 325 \text{ Pa}$, 273 K) at the outlet of the selective heterogeneous catalyst TiO_2/WO_3 on both production lines in the production capacity range of 75 to 100% for the period February to December 2010. By direct application of liquid ammonia and tail-gas temperature ranging from 180 to $230 \text{ }^\circ\text{C}$.



Slika 3 – Temperaturna ovisnost selektivne katalitičke redukcije dušikovih oksida izraženih kao NO_2 pri normalnim uvjetima (101 325 Pa, 273 K) u otpadnom plinu proizvodnje dušične kiseline uz primjenu stalnog masenog protoka tekućeg amonijaka od $13,0 \text{ kg h}^{-1}$ te prosječnu ulaznu masenu koncentraciju dušikovih oksida izraženih kao NO_2 od 800 mg m^{-3} tijekom 100 % proizvodnog kapaciteta

Fig. 3 – Temperature dependence of selective catalytic reduction of nitrous oxides expressed as NO_2 at normal conditions (101 325 Pa, 273 K) in the tail gas of nitric acid production with the application of a constant mass flow rate of liquid ammonia of $13,0 \text{ kg h}^{-1}$ and average inlet mass concentration of nitrous oxides expressed as NO_2 of 800 mg m^{-3} during 100 % production capacity



Slika 4 – Izvedeni sustav niskotemperaturne selektivne katalitičke redukcije dušikovih oksida u otpadnom plinu tijekom proizvodnje dušične kiseline uz izravnu primjenu tekućeg amonijaka. (PCV – redukcijski ventil; FCV – regulacijski ventil; FE – maseno mjerilo protoka; E – izmjenjivač topline; M – miješač amonijak/otpadni plin; R – selektivni heterogeni katalizator TiO_2/WO_3 ; T – plinska turbina; A – kontinuirano mjerilo koncentracija dušikovih oksida u otpadnom plinu).

Fig. 4 – Derived system of low-temperature selective catalytic reduction of nitrous oxides in tail gas during production of nitric acid with direct application of liquid ammonia. (PCV – reducing valve; FCV – control regulation valve; FE – mass flow meter; E – heat exchanger; M – mixer for ammonia/tail gas; R – selective heterogeneous catalyst TiO_2/WO_3 ; T – gas turbine; A – continuous analyzer of nitrous oxides).

Zaključak

Izvođenjem sustava niskotemperaturne selektivne katalitičke redukcije dušikovih oksida u proizvodnji dušične kiseline Petrokemije d. d. uz izravnu primjenu tekućeg amonijaka znatno je poboljšana kakvoća zraka grada Kutine uz minimalna početna financijska ulaganja. Učinkovitost metode izravne primjene tekućeg amonijaka ostvarilo je izbjegavanje izvođenja dodatne procesne opreme u obliku isparivača i predgrijača tekućeg amonijaka koja je prijeko potrebna u slučaju konvencionalne izvedbe selektivne katalitičke redukcije dušikovih oksida. Pravilnim odabirom selektivnog heterogenog katalizatora TiO_2/WO_3 nanesenog na Al_2O_3 nosač u temperaturnom području otpadnog plina od 180 do 230 °C uz posebno izveden sustav izravnog doziranja tekućeg amonijaka i homogenizacije ostvareno je željeno smanjenje masene koncentracije dušikovih oksida izraženih kao NO_2 na najveću vrijednost do 185,0 mg m^{-3} . Postignuto smanjenje emisije dušikovih oksida u otpadnom plinu osigurava proizvodnom postrojenju dušične kiseline zadovoljavanje graničnih vrijednosti propisanih zakonskim uvjetima te ostvarenje jednog od uvjeta za ishođenje ekološke dozvole. Zadržavanjem nepromijenjenih temperaturnih uvjeta otpadnog plina na ulazu u plinsku turbinu osigurani su uvjeti koji sprječavaju nastanak opasnog amonijeva nitrata te izbjegavanje ugradnje dodatne tehnološke opreme tj. izmjenjivača topline za zadovoljavanje potrebnih temperaturnih uvjeta.

Popis kratica i simbola

List of abbreviations and symbols

abs	– apsolutni – absolute
n. u.	– normalni uvjeti, 101325 Pa i 273,15 K – normal conditions, 101325 Pa i 273.15 K
p	– tlak, bar – pressure, bar
Q	– objamski protok, $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$ – volume flow rate, $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$
t	– vrijeme, h – time, h
γ	– masena koncentracija, mg m^{-3} – mass concentration, mg m^{-3}
θ	– temperatura, °C – temperature, °C
φ	– objamski udjel, % – volume fraction, %

Literatura:

References:

1. United Nations Industrial Development Organization (UNIDO) and International Fertilizer Development Center (IFDC), *Fertilizer Manual*, 1st Ed., Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, 1998., pp. 209–253.
2. Uredba o graničnim vrijednostima emisija onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora, *Narodne novine* 21/07.
3. Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertilizer Industry, Booklet No. 2 of 8, *Production of Nitric Acid*, EFMA, European Fertilizer Manufacturer's Association, Brussels, 2000.
4. H. C. Andersen, W. J. Green, D. R. Steele, *The Catalytic Treatment of Nitric Acid Plant Tail Gas*, *Ind. Eng. Chem.* **53** (3) (1961) 199–204.
5. M. Yamaguchi, K. Matsushita, K. Takami, *Hydrocarbon Processing*, Remove NO_x from HNO_3 tail gas, 1976, pp. 101–106.
6. Catalytic ammonia reduction for nitric acid plant tail gas control, *Nitrogen* **113** (1978) 30–33.
7. F. Luck, J. Roiron, *Selective Catalytic Reduction of NO_x Emitted by Nitric Acid Plants*, Seminar on the Role of the Chemical Industry in Environmental Protection, Geneva, Switzerland, 1989, pp. 13–17.
8. ISO 7996–1985, *Ambient air – Determination of the mass concentration of nitrogen oxides – Chemiluminescence method*.
9. P. Forzatti, L. Lietti, E. Tronconi, *Nitrogen Oxides Removal*, 1st Ed., John Wiley, New York, *Encyclopedia of Catalysis* **5** (2003) 298–343.
10. I. Nova, A. Beretta, G. Groppi, L. Lietti, E. Tronconi, P. Forzatti, *Structured catalysts and reactors, Monolithic catalysts for NO_x removal from stationary sources*, 2nd Ed., Taylor & Francis, Boca Raton **6** (2006) 171–214.
11. H. Kamata, K. Takahashi, C. U. I. Odenbrand, *Kinetics of the Selective Reduction of NO with NH_3 over a $\text{V}_2\text{O}_5(\text{WO}_3)/\text{TiO}_2$ Commercial SCR Catalyst*, *Journal of Catalysis* **185** (1999) 106–113.
12. G. Koongshau, *United States Patent*, 4,400,891, 30 Aug 1983; Appl. No.: 268,655.
13. P. Forzatti, I. Nova, E. Tronconi, *The New “Enhanced NH_3 -SCR” Reaction for NO_x Emission Control*, *Ind. Eng. Chem. Res.* **49** (21) (2010) 10386–10391.
14. P. Forzatti, I. Nova, E. Tronconi, *World Intellectual Property Organization*, WO 126118, 23. Sept. 2008.

SUMMARY

Low Temperature Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides in Production of Nitric Acid by the Use of Liquid Ammonia*N. Zečević,* M. Ljubičić, D. Vdović, K. Mikoč, I. Herjavec, and Ž. Kabljanac*

This paper presents the application of low-temperature selective catalytic reduction of nitrous oxides in the tail gas of the dual-pressure process of nitric acid production. The process of selective catalytic reduction is carried out using the TiO_2/WO_3 heterogeneous catalyst applied on a ceramic honeycomb structure with a high geometric surface area per volume. The process design parameters for nitric acid production by the dual-pressure procedure in a capacity range from 75 to 100 % in comparison with designed capacity for one production line is shown in the Table 1. Shown is the effectiveness of selective catalytic reduction in the temperature range of the tail gas from 180 to 230 °C with direct application of liquid ammonia, without prior evaporation to gaseous state. The results of inlet and outlet concentrations of nitrous oxides in the tail gas of the nitric acid production process are shown in Figures 1 and 2. Figure 3 shows the temperature dependence of the selective catalytic reduction of nitrous oxides expressed as NO_2 in the tail gas of nitric acid production with the application of a constant mass flow of liquid ammonia of $13,0 \text{ kg h}^{-1}$ and average inlet mass concentration of the nitrous oxides expressed as NO_2 of $800,0 \text{ mg m}^{-3}$ during 100 % production capacity. The specially designed liquid-ammonia direct-dosing system along with the effective homogenization of the tail gas resulted in emission levels of nitrous oxides expressed as NO_2 in tail gas ranging from 100,0 to $185,0 \text{ mg m}^{-3}$. The applied low-temperature selective catalytic reduction of the nitrous oxides in the tail gases by direct use of liquid ammonia is shown in Figure 4. It is shown that low-temperature selective catalytic reduction with direct application of liquid ammonia opens a new opportunity in the reduction of nitrous oxide emissions during nitric acid production without the risk of dangerous ammonium nitrate occurring in the process of subsequent energy utilization of tail gas through a gas turbine. With the direct application of liquid ammonia it is possible to create the simpler system of selective catalytic reduction of tail-gas nitrous oxides, thus avoiding the additional processes of vaporization and preheating, and thereby achieving an economic and energetic-efficient procedure for their reduction down to legally prescribed limits.

*Petrokemija d. d., Fertilizer production,
44 320 Kutina, Croatia*

*Received February 17, 2011
Accepted June 2, 2011*

