Marek Inger[a], Jakub Rajewski[a, *], Wojciech Kowalik[a], Zbigniew Hubicki[b, **], Justyna Bąk[b], Dominika Wójcik[b]

[a]Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Nowych Syntez Chemicznych, Puławy; [b]Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin

The potential of manganese-containing natural origin materials in catalytic purification waste gases from nitric acid plant

Potencjał materiałów pochodzenia naturalnego zawierających mangan w katalitycznym oczyszczaniu gazów odlotowych z instalacji kwasu azotowego

DOI: *10.15199/62.2023.12.6*

A lab. flow reactor with a fixed bed of catalyst (Pyrolox® or Purolite MZ-10®) was fed with a stream of tail gases from the HNO_3 plant. The process of N_2O decompn. and NO_x redn. was studied at temp. of 249–458°C. Only Pyrolox® was active in the N_2O decompn. reaction with conversions of 31 and 70% at 480 and 495°C, resp. After adding NH_3 to the tail gas stream, both tested materials were found to be active in the NO_x redn. reaction. However, in this process, a significant increase in the N_2O concn. was found in the post-reaction gas stream, which makes these materials of little use as a catalyst for selective NO_x redn. Pyrolox® and Purolite MZ-10® were analyzed for the sp. surface area, pore size as well as chem. compn.

Keywords: *nitric acid, N_2O decomposition, NO_x reduction, manganese oxide*

W pracy zbadano możliwość zastosowania dwóch naturalnych materiałów zawierających tlenek manganu, Pyrolox® i Purolite MZ-10®, jako układu wyjściowego przy opracowaniu nowego katalizatora w technologii oczyszczania z N_2O lub NO_x strumienia gazów resztkowych z instalacji kwasu azotowego. Obie badane próbki poddano charakterystyce fizyczno-chemicznej. Wykonane pomiary wykazały, że jedynie Pyrolox® wykazuje aktywność w reakcji rozkładu N_2O. Uzyskano konwersję N_2O wynoszącą 31 i 70% w temp. odpowiednio 480 i 495°C. Po dodaniu do strumienia gazów resztkowych amoniaku stwierdzono aktywność obu badanych materiałów w reakcji redukcji NO_x. W tym przypadku stwierdzono również znaczące zwiększenie stężenia N_2O w strumieniu gazów poreakcyjnych, co powoduje znikomą przydatność tych materiałów jako katalizatorów selektywnej redukcji NO_x.

Słowa kluczowe: kwas azotowy, rozkład N_2O, redukcja NO_x, tlenek manganu

Produkcja kwasu azotowego(V) na całym świecie napędzana jest głównie przez przemysł nawozowy. Kwas azotowy jest wykorzystywany do produkcji saletry amonowej i saletry wapniowo-amonowej, które znajdują zastosowanie jako nawozy. Saletra amonowa wykorzystywana jest również do produkcji saletry mocznikowo-amonowej (RSM) stosowanej w preparatach nawozowych, a także jako materiał wybuchowy[1)].

Produkcja kwasu azotowego oparta jest na procesie Ostwalda i składa się z trzech podstawowych etapów: (*i*) katalityczne utlenianie (spalanie) amoniaku z powietrzem do tlenku azotu, (*ii*) utlenianie tlenku azotu do ditlenku azotu, (*iii*) absorpcja ditlenku azotu w wodzie w celu wytworzenia kwasu azotowego[2)]. Katalityczne utlenianie amoniaku zachodzi na katalizatorze wykonanym w postaci siatek ze stopu Pt/Rh i może przebiegać kilkoma ścieżkami, dając produkty zawierające azot na różnym stopniu utlenienia (NO, N_2, i N_2O), zgodnie z równaniami (1)–(5)[2, 3)]:

$$4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O \qquad (1)$$

Dr hab. inż. Marek INGER (ORCID: 0000-0002-4711-6735) w roku 1999 ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej. W 2013 r. uzyskał stopień doktora w dziedzinie nauk chemicznych na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, a w 2021 r. stopień doktora habilitowanego nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria chemiczna. Obecnie jest głównym specjalistą w Grupie Badawczej Kwas w Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytucie Nowych Syntez Chemicznych w Puławach. Specjalność – inżynieria chemiczna i procesowa, technologia chemiczna nieorganiczna, kataliza.

Dr inż. Jakub RAJEWSKI (ORCID: 0000-0002-4949-2806) w roku 2008 ukończył studia na Wydziale Materiałoznawstwa, Technologii i Wzornictwa Politechniki Radomskiej. W 2016 r. uzyskał stopień doktora nauk technicznych w dziedzinie inżynierii chemicznej i procesowej na Wydziale Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Warszawskiej. Obecnie jest głównym specjalistą w Grupie Badawczej Kwas Azotowy w Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytucie Nowych Syntez Chemicznych w Puławach. Specjalność – inżynieria chemiczna i procesowa, technologia kwasu azotowego i jego soli, technologie membranowe.

*** Adres do korespondencji:**
Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Nowych Syntez Chemicznych, al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 13A, 24-110 Puławy, tel.: (81) 473-14-15,
e-mail: jakub.rajewski@ins.lukasiewicz.gov.pl

$$4NH_3 + 3O_2 \rightarrow 2N_2 + 6H_2O \quad (2)$$
$$4NH_3 + 4O_2 \rightarrow 2N_2O + 6H_2O \quad (3)$$
$$2NH_3 + 8NO \rightarrow 5N_2O + 3H_2O \quad (4)$$
$$4NH_3 + 4NO + 3O_2 \rightarrow 4N_2O + 6H_2O \quad (5)$$

W zależności od ciśnienia i temperatury procesu różne są proporcje poszczególnych reakcji, a selektywność procesu w kierunku produktu głównego NO wynosi 90–97%. Pozostała ilość amoniaku konwertuje do N_2O i N_2. Selektywność w kierunku N_2O wynosi zwykle 1,5–2,5%[3].

Instalacje kwasu azotowego(V) są stacjonarnym źródłem emisji szkodliwych dla środowiska gazów: N_2O i NO_x, które są emitowane ze strumieniem gazów resztkowych. Wielkość emisji tych gazów regulują przepisy prawne obowiązujące w Polsce i w Unii Europejskiej[4]. Dopuszczalne maksymalne stężenie N_2O w gazach resztkowych wynosi 150 ppm, a NO_x ($NO + NO_2$) 90 ppm. Spełnienie restrykcyjnych norm emisji tych gazów wymaga stosowania odpowiednich technologii ograniczających tę emisję. Według zaleceń BAT są to procesy katalitycznego rozkładu lub katalitycznej redukcji (dla N_2O) oraz selektywnej katalitycznej redukcji amoniakiem lub/i wysokociśnieniowej wysokosprawnej absorpcji (dla NO_x)[5].

Tlenek azotu(I) N_2O powstaje jako produkt uboczny utleniania amoniaku wg reakcji (3)–(5). Związek ten jest bierny chemicznie i jest on praktycznie ilościowo emitowany do atmosfery. Efektywne ograniczenie emisji N_2O wymaga zastosowania metody katalitycznej. Jedną z nich jest technologia rozkładu N_2O ze strumienia gazów resztkowych (tzw. metoda niskotemperaturowa).

Tlenki azotu NO_x pozostają w gazach resztkowych w wyniku niepełnej absorpcji w kolumnie absorpcyjnej. Najpowszechniej stosowaną metodą ograniczenia emisji NO_x jest selektywna katalityczna redukcja amoniakiem. Obie technologie stosowane są najczęściej w oczyszczaniu strumienia podgrzanych gazów resztkowych (przed turbiną ekspansyjną). Temperatura gazów resztkowych, w zależności od stosowanych rozwiązań technologicznych, mieści się w zakresie 200–460°C.

Pomimo stosowania komercyjnych technologii usuwania N_2O i NO_x ze strumienia gazów resztkowych i przeznaczonych dla tych procesów katalizatorów (np. EnviNO$_x$®)[6], tematyka ta jest obecnie przedmiotem licznych badań ukierunkowanych głównie na poszukiwanie łatwo dostępnych, tanich katalitycznych rozwiązań materiałowych o pożądanej aktywności[7–12].

Z przeglądu literatury wynika, że badano wiele układów w kierunku zastosowania ich w tym procesie. Liczne wyniki badań prowadzą do wniosku, że jedną z grup materiałów o dużym potencjale aplikacyjnym w procesie rozkładu/redukcji N_2O oraz selektywnej katalitycznej redukcji NO_x amoniakiem są modyfikowane układy tlenkowe[7, 11, 13, 14]. Stwierdzono ponadto, że fazę aktywną katalizatora stanowią tlenki metali przejściowych[8, 12, 13, 15].

Ze względu na ochronę środowiska w syntezie katalizatorów korzystne jest zastosowanie surowców pochodzenia naturalnego. Do grupy materiałów wypełniających oba założenia należą materiały zawierające w swoim składzie tlenek manganu[16, 17].

Celem pracy było zbadanie potencjału dwóch naturalnych materiałów: Pyrolox® i Purolite MZ-10® jako układu wyjściowego do otrzymywania nowego katalizatora stosowanego w technologii usuwania N_2O i NO_x ze strumienia gazów resztkowych opuszczających instalację kwasu azotowego.

Część doświadczalna

Surowce

W badaniach procesu rozkładu N_2O i selektywnej katalitycznej redukcji NO_x stosowano dostępne komercyjnie materiały, takie jak naturalna ruda kopalniana o nazwie handlowej Pyrolox® i zeolit manganowy otrzymany w wyniku przetworzenia naturalnego glaukonitu („zielony piasek") o nazwie handlowej Purolite MZ-10®. Materiały te są stosowane komercyjne jako sorbenty w technologii oczyszczania wody. Oba materiały były w postaci granulatu barwy czarnej, o uziarnieniu 0,5–3 mm (rys. 1).

Gazy resztkowe i amoniak wykorzystane do badań procesu usuwania NO_x i N_2O pochodziły z pilotowej instalacji utleniania amoniaku, zlokalizowanej w Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytucie Nowych Syntez Chemicznych[16, 17]. Skład gazów resztkowych był zbliżony do składu gazów resztkowych pochodzących z przemysłowych instalacji kwasu azotowego.

Mgr inż. Wojciech KOWALIK (ORCID: 0000-0002-3389-3656) w roku 2012 ukończył studia na Wydziale Mechanicznym Politechniki Lubelskiej. W 2017 r. ukończył studia podyplomowe na Wydziale Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Warszawskiej. Jest specjalistą w Grupie Badawczej Kwas Azotowy w Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytucie Nowych Syntez Chemicznych w Puławach. Specjalność – inżynieria procesowa i materiałowa.

Prof. dr hab. Zbigniew HUBICKI (ORCID 0000-0001-7561-9930) w roku 1969 ukończył studia chemiczne na Wydziale Matematyki Fizyki i Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie. Od 1969 r. pracuje w macierzystej jednostce, obecnie na stanowisku profesora zwyczajnego. Specjalność – chemia i technologia pierwiastków rzadkich, metody sorpcyjne i ekstrakcyjne wydzielanie i rozdzielanie jonów metali oraz związków organicznych, technologie przerobu odpadów i ścieków oraz chemia rolna i środowiska.

**** Adres do korespondencji:**

Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Nieorganicznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, pl. M. Curie-Skłodowskiej 2, 20-031 Lublin, tel.: (81) 573-55-11, e-mail: zbigniew.hubicki@mail.umcs.pl

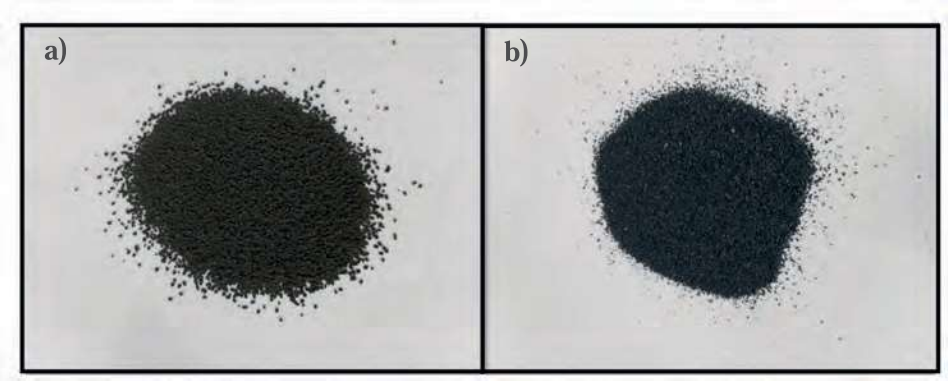

Fig. 1. The tested materials, a) Pyrolox®, b) Purolite MZ-10®

Rys. 1. Badane materiały, a) Pyrolox®, b) Purolite MZ-10®

Metodyka badań

Skład chemiczny materiałów będących przedmiotem badań określono metodą fluorescencji rentgenowskiej (XRF) za pomocą spektrometru ARL QUANT'X (ThermoScientific, Waltham) z anodą rodową (4–50 kV z krokiem 1 kV). W pomiarach zastosowano wiązkę 1 mm i detektor dryfującego kryształu Si(Li) 3,5 mm z chłodzeniem Peltiera (~185 K). Analizę ilościową pierwiastków w próbkach przeprowadzono za pomocą oprogramowania UniQuant i metalicznych wzorców kalibracyjnych. Drugą metodą zastosowaną do określenia składu pierwiastkowego oraz dodatkowo morfologii była skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) z wykorzystaniem mikroskopu Quanta 250 FEG firmy FEI wyposażonego w spektrometr dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS).

Strukturę materiałów określono metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD). Analizę wykonano w dyfraktometrze rentgenowskim Panalytical X'pert PROMPD z goniometrem PW 3050/60 w zakresie kątów 2θ: 5–65 firmy Malvern Panalytical. Jako źródło promieniowania rentgenowskiego zastosowano miedzianą lampę Cu (CuK = 0,154178 nm). Dane dyfrakcyjne przetwarzano za pomocą oprogramowania X'Pert High Score.

Widma FTIR badanych materiałów w zakresie długości fali 500–4000 cm^{-1}, przy rozdzielczości spektralnej 4 cm^{-1}, zebrano za pomocą spektrometru Agilent Cary 630 FT-IR firmy Agilent Technologies. Do rejestracji widm próbki wykorzystano program Micro Lab FTIR. Widma po rejestracji analizowano, wykorzystując oprogramowanie Agilent Resolutions Pro.

Parametry porowatej struktury sorbentów określono, mierząc izotermy adsorpcji/desorpcji N_2 w temp. -196°C za pomocą przyspieszonego układu powierzchniowego i porozymetrycznego ASAP 2420M firmy Micromeritics Instrument Corporation. Przed pomiarami próbkę poddano odgazowaniu w temp. 105°C. Do obliczenia pola powierzchni zastosowano metodę Brunauera, Emmetta i Tellera (BET), a metodę Barretta, Joynera i Halendy (BJH) do określenia rozkładu wielkości porów.

Gęstość nasypowa badanych materiałów została określona na podstawie pomiaru masy znanej objętości materiału.

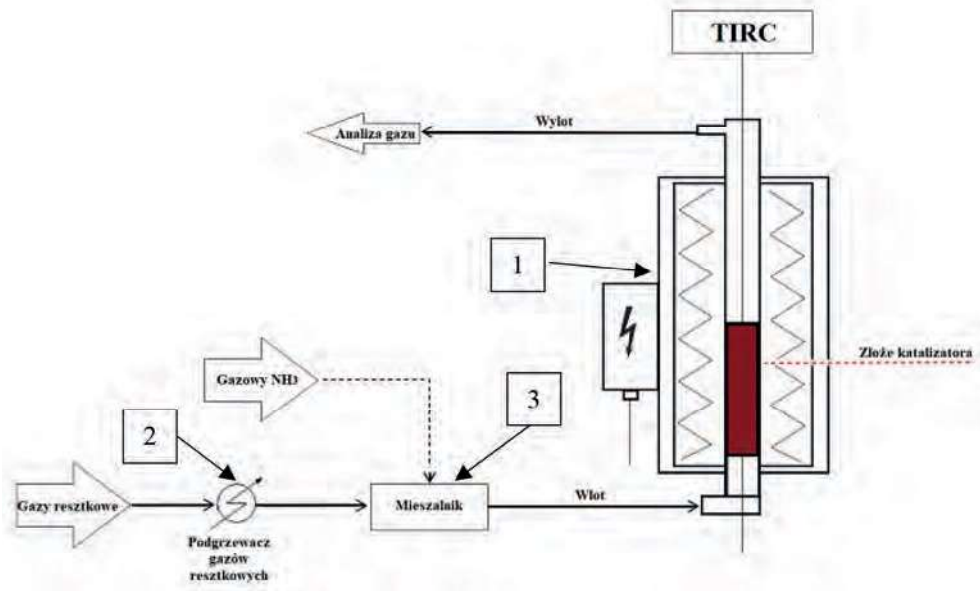

Fig. 2. The scheme of the lab plant

Rys. 2. Schemat instalacji laboratoryjnej

Dr Justyna BĄK (ORCID: 0000-0003-4830-5666) w roku 2014 ukończyła studia na Wydziale Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie. W 2019 r. uzyskała z wyróżnieniem stopień doktora nauk chemicznych na tym samym wydziale. Od 2015 r. jest zatrudniona w Katedrze Chemii Nieorganicznej na tym samym wydziale, obecnie na stanowisku adiunkta. Specjalność – procesy adsorpcji zanieczyszczeń nieorganicznych na materiałach węglowych i biowęglowych oraz modyfikacje tych materiałów.

Inż. Dominika WÓJCIK w 2023 roku ukończyła studia na Wydziale Zamiejscowym w Puławach Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie. Jest studentką Wydziału Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej. Specjalność – chemia techniczna, chemia materiałowa.

Aparatura

Badania procesu usuwania NO_x i N_2O ze strumienia gazów resztkowych prowadzono w laboratoryjnej instalacji badawczej przedstawionej na rys. 2. Zasadniczym elementem instalacji był reaktor przepływowy o średnicy 25 mm ze złożem katalizatora umieszczony w piecu wyposażonym w układ regulacji temperatury (1). Ponadto instalacja wyposażona była w podgrzewacz gazów resztkowych (2) i mieszalnik gazów resztkowych i amoniaku (3).

Reaktor (1) z warstwą badanego materiału zasilano strumieniem gazów resztkowych lub mieszaniną strumieni gazów resztkowych i amoniaku pochodzących z instalacji pilotowej utleniania amoniaku o znanym natężeniu przepływu wynoszącym 200 NL/h (NL – litr w warunkach normalnych). Strumień gazów resztkowych podgrzewano wstępnie w podgrzewaczu gazów resztkowych (2) do temp. ok. 200°C. Pomiary prowadzono w kierunku dwóch reakcji: rozkład N_2O i redukcja NO_x.

W badaniach procesu usuwania NO_x i N_2O ze strumienia gazów resztkowych użyto 130,4 g próbki o nazwie Pyrolox® i 96,8 g Purolite MZ-10®. Objętość badanej próbki wyniosła 58,9 cm^3. Obciążenie katalizatora GHSV (*gas hourly space velocity*) we wszystkich pomiarach wyniosło 3400 L/h.

Rozkład N_2O

Przez złoże materiału umieszczonego w reaktorze (1) przepuszczano strumień gazów resztkowych. Za pomocą układu regulacji pieca utrzymywano temperaturę w reaktorze w przedziale 250–500°C. Po ustabilizowaniu się temperatury mierzono skład gazów na wylocie z reaktora. Skład gazów resztkowych na wylocie z reaktora zmierzony w temp. 250°C przyjęto jako początkowy skład gazów resztkowych (wlotowy).

Redukcja NO_x

Do strumienia gazów resztkowych dodawano gazowy amoniak w ilości 0–1,5 NL/h, a następnie mieszaninę przepuszczano przez złoże materiału umieszczonego w reaktorze (1). Za pomocą układu regulacji pieca utrzymywano stałą temperaturę w reaktorze. Po ustabilizowaniu się temperatury mierzono skład gazów na wylocie z reaktora. Pomiary wykonano w temp. 249–260°C i 448–458°C. Skład gazów resztkowych na wylocie z reaktora zmierzony bez dodania amoniaku przyjęto jako początkowy skład gazów resztkowych (wlotowy).

Metody analityczne

Skład gazów po przejściu przez złoże katalizatora określono za pomocą spektrometru FT-IR CX 4000 firmy GASMET™. Skład gazów resztkowych określono jako wartość średnią z co najmniej 20 pomiarów z czasem próbkowania 5 s.

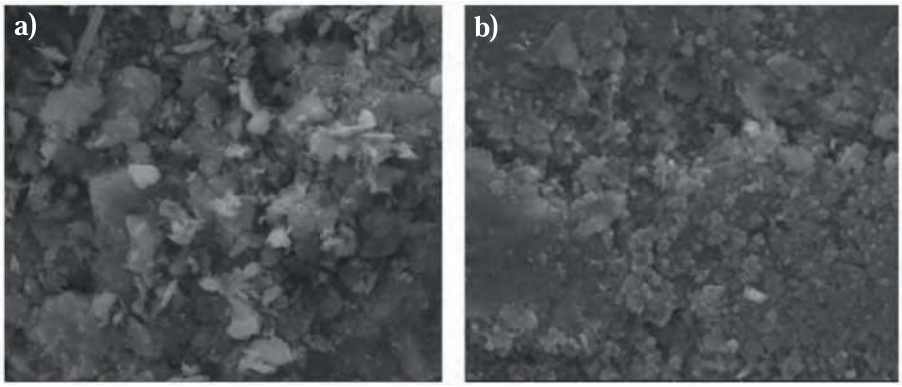

Fig. 3. SEM images of the tested materials, a) Pyrolox®, b) Purolite MZ-10®

Rys. 3. Obrazy SEM badanych materiałów, a) Pyrolox®, b) Purolite MZ-10®

Table 1. Chemical formula of the tested samples

Tabela 1. Skład chemiczny badanych próbek

Składnik	Zawartość, % mas.			
	Pyrolox®		Purolite MZ-10®	
	XRF	EDS	XRF	EDS
Na_2O	n.o.	0,29	n.o.	1,04
MgO	0,00	0,46	3,23	1,37
Al_2O_3	15,15	28,86	6,20	7,91
SiO_2	16,29	21,68	32,64	33,62
P_2O_5	0,20	0,34	0,21	0,08
SO_3	0,01	0,00	0,32	0,27
K_2O	1,03	1,08	8,68	4,25
CaO	0,17	0,21	0,44	0,98
MnO	59,90	36,70	31,00	35,48
Fe_2O_3	6,91	10,38	17,25	15,00
NiO	0,12	n.o.	0	n.o.
CuO	0,09	n.o.	0	n.o
ZnO	0,13	n.o.	0,04	n.o.

n.o. – nie oznaczono

Wyniki badań

Obrazy SEM próbek przedstawiono na rys 3. Skład chemiczny materiałów będących przedmiotem badań w przeliczeniu na tlenki zestawiono w tabeli 1.

Obrazy SEM obu badanych materiałów wskazują na niejednorodną porowatą powierzchnię. W przypadku materiału Pyrolox® aglomeraty krystalitów były większe niż dla Purolite MZ-10®. W zależności od zastosowanej metody określenia składu (XRF i EDS) dla obu badanych materiałów otrzymano różny ich skład. Przyczyną tych różnic mogła być niejednorodność badanego materiału, dokładność metody kalibracji oraz sposób przygotowania próbki. Bez względu na zastosowaną metodę oznaczania składu stwierdzono, że obie próbki składały się głównie z tlenku manganu, krzemu, glinu i żelaza. Inne pierwiastki zidentyfikowane w niewielkiej ilości w badanych mate-

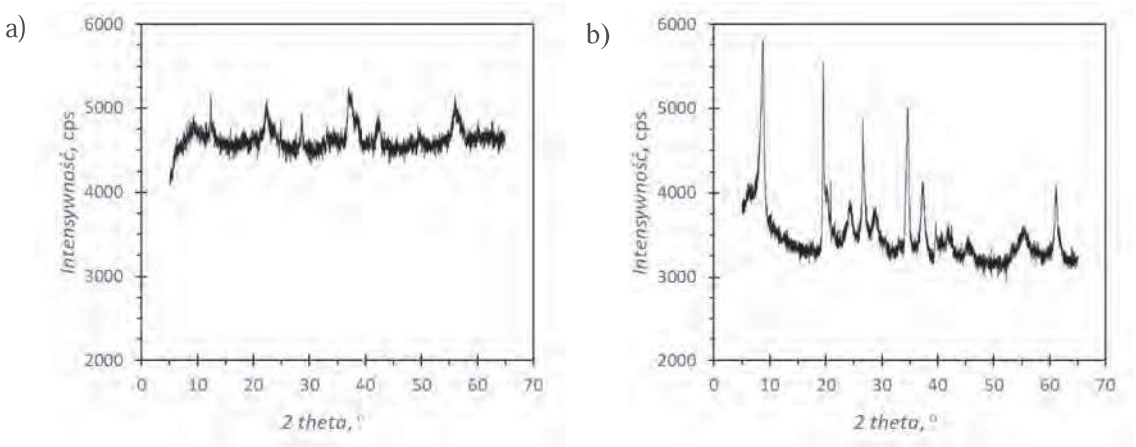

Fig. 4. X-ray diffraction of the tested materials, a) Pyrolox®, b) Purolite MZ-10®

Rys. 4. Widma XRD badanych materiałów, a) Pyrolox®, b) Purolite MZ-10®

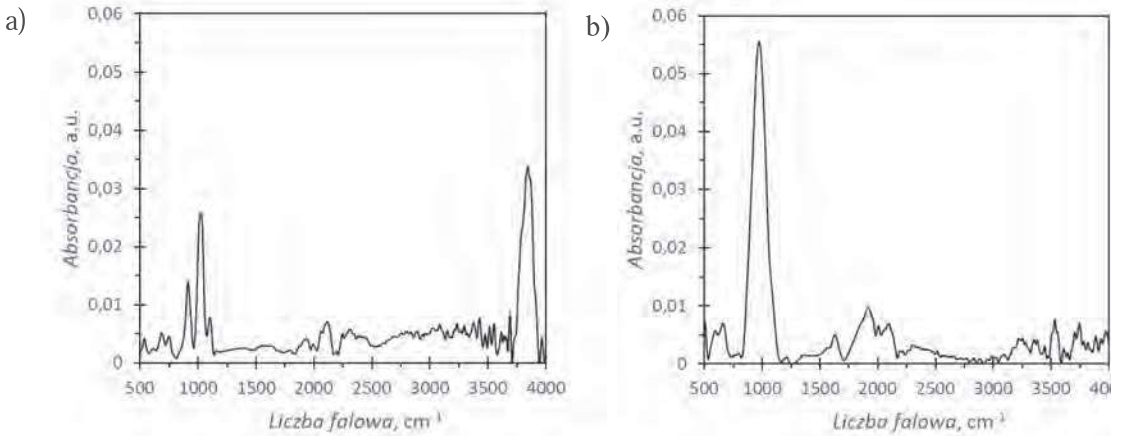

Fig. 5. FTIR spectra of the tested materials, a) Pyrolox®, b) Purolite MZ-10®

Rys. 5. Widma FTIR badanych materiałów, a) Pyrolox®, b) Purolite MZ-10®

riałach to: Na, Mg, P, S, K, Ca, Ni, Cu i Zn. Nie można jednoznacznie stwierdzić, wg której metody oznaczania składu zawartości pierwiastków w badanych materiałach są bardziej właściwe. Ze względu na będący przedmiotem badań potencjał katalityczny badanych materiałów istotna jest obecność tlenku manganu. Dyfraktogramy badanych materiałów przedstawiono na rys. 4, a widma FTIR na rys. 5.

Na dyfraktogramach (rys. 4) intensywność pików próbki Pyrolox® jest mniejsza. W przypadku obu badanych materiałów piki przy kątach 2θ: 12,5; 22,3; 28,7; 42,6 oraz 49,9 świadczą o obecności krzemionki. Dla próbki Pyrolox® szeroki pik przy kącie 2θ w zakresie 36–40 może być wynikiem połączenia kilku pików pochodzących od krzemionki, tlenku manganu(II) i tlenku glinu. Dla próbki Purolite MZ-10® piki przy kątach 2θ: 19,6; 26,6; 34,5 oraz 37,2 pochodzą od glaukonitu.

Na widmie FTIR próbki Pyrolox® (rys. 5) pasma w zakresie częstości 700–1200 cm^{-1}, zawierające pasmo o maksymalnej absorpcji przy 1026 cm^{-1} pochodzą od nakładających się drgań rozciągających Mn-O i Si-O. Pasma pojawiające się w zakresie 3000–3850 cm^{-1}, z głównym dominującym pasmem przy 3842 cm^{-1} wynikają z obecności drgań rozciągających grupy hydroksylowej w cząsteczce wody. Pasma w tym zakresie o mniejszych intensywnościach pochodzą ponadto od drgań grup -OH zawartych w grupie piroluzytu. Dla próbki Purolite MZ-10® pojawiają się trzy charakterystyczne pasma. Pasmo przy ok. 590 cm^{-1} wynika z obecności drgań zginających Si-O. Pasmo o wysokiej intensywności przy 976 cm^{-1} jest związane z nakładaniem się drgań rozciągających Mn-O i Si-O. Pasma o mniejszych intensywnościach w zakresie 3400–3750 cm^{-1} pochodzą od drgań rozciągających grup hydroksylowych[18, 19].

Parametry teksturalne badanych materiałów, takie jak powierzchnia właściwa BET, całkowity rozmiar porów, całkowita objętość porów oraz objętość mikroporów, wyznaczone na podstawie pomiarów sorpcji azotu zestawiono w tabeli 2. Zgodnie z klasyfikacją IUPAC sorbenty wykazują kształt pętli histerezy typu IV. Badane materiały zawierają głównie mikropory w zakresie wielkości do 2 nm i mezopory w przedziale 2–50 nm. Materiał Purolite MZ-10® wykazuje większą powierzchnię właściwą i całkowitą objętość porów oraz objętość mikroporów w porównaniu z Pyrolox®.

Table 2. The basic textural parameters of the tested materials

Tabela 2. Podstawowe parametry teksturalne badanych materiałów

Materiał	Powierzchnia właściwa BET, m^2/g	Całkowita wielkość porów, nm	Całkowita objętość porów, cm^3/g	Objętość mikroporów, cm^3/g
Pyrolox®	10	11,8	0,0218	0,0005
Purolite MZ-10®	52	8,8	0,0793	0,0054

Table 3. The results of tail gas composition during the test for Pyrolox® material

Tabela 3. Wyniki pomiarów składu gazów resztkowych dla materiału Pyrolox®

T, °C	C_{NO}, ppm	C_{NO2}, ppm	C_{NOx}, ppm	C_{N2O}, ppm	C_{O2}, % obj.	F_{NH3}, NL/h	C_{NH3}, ppm
Seria 1							
250	581	187	768	652	2,81	0,0	-
370	361	263	624	639	2,91	0,0	-
387	411	256	667	639	3,08	0,0	-
399	417	205	622	629	2,95	0,0	-
449	519	192	711	545	3,44	0,0	-
457	543	181	724	512	3,12	0,0	-
470	583	136	719	488	3,00	0,0	-
480	602	140	742	451	3,16	0,0	-
448	449	122	571	596	2,88	0,3	0
455	272	45	317	1149	2,71	0,6	0
458	411	85	496	1544	2,59	0,9	0
458	598	122	720	3210	1,95	1,5	0
Seria 2							
250	2191	1619	3810	882	2,83	0,0	-
355	2142	1583	3725	878	2,49	0,0	-
409	2605	1141	3746	853	2,15	0,0	-
428	2762	985	3747	822	2,00	0,0	-
451	2856	771	3627	747	1,87	0,0	-
482	3008	691	3699	552	2,23	0,0	-
486	2892	715	3607	452	3,33	0,0	-
495	2565	884	3449	266	2,30	0,0	-
500	1968	1159	3127	206	2,21	0,0	-
250	1799	1503	3302	990	2,49	0,3	0
250	970	1010	1979	1388	2,01	0,6	0
250	74	116	190	3358	1,04	0,9	0
250	53	74	127	4719	0,96	1,5	0

Table 4. The results of tail gas composition during the test for Purolite MZ-10® material

Tabela 4. Wyniki pomiarów składu gazów resztkowych dla materiału Purolite MZ-10®

T, °C	C_{NO}, ppm	C_{NO2}, ppm	C_{NOx}, ppm	C_{N2O}, ppm	C_{O2}, % obj.	F_{NH3}, NL/h	C_{NH3}, ppm
250	684	0	684	695	2,68	0,0	-
340	681	0	681	693	2,39	0,0	-
375	583	28	611	694	2,71	0,0	-
400	568	39	604	689	2,75	0,0	-
430	562	61	623	678	2,71	0,0	-
450	576	66	642	678	2,86	0,0	-
249	90	0	90	888	2,68	0,3	0
253	5	0	5	1470	2,43	0,6	0
260	3	0	3	1704	2,27	0,9	0
255	1	0	1	1816	2,16	1,5	0
452	437	11	447	1116	2,73	0,3	0
458	436	0	436	1552	2,46	0,6	0
453	285	0	285	2023	2,16	0,9	0
450	309	0	309	1007	1,93	1,5	259

Ze względu na fakt, że pomiary wykonano z użyciem rzeczywistych gazów resztkowych, skład gazów fluktuował. W przypadku stężenia NO_x odchylenie od wartości średniej wynosiło nie więcej niż 10%, a w przypadku N_2O nie przekraczało 1% wartości średniej. Wyniki pomiarów przedstawione jako średnie wartości zawartości NO, NO_2, NO_x, N_2O i O_2 zestawiono w tabelach 3 i 4. Dodatkowo dla pomiarów z dodatkiem NH_3 monitorowano zawartość amoniaku na wylocie z reaktora (unos amoniaku). Dla materiału Pyrolox® wykonano dwie serie pomiarów przy różnym składzie strumienia gazów resztkowych.

Konwersję N_2O (X_{N2O}) wyznaczono z równania:

$$X_{N_2O} = \left(1 - \frac{C_{N_2O}}{C_{N_2O,0}}\right) \cdot 100\%$$

w którym C_{N2O} oznacza zmierzone stężenie N_2O, ppm, a $C_{N2O,0}$ początkowe stężenie N_2O, ppm.

Na podstawie wyników pomiarów przedstawionych w tabelach 3 i 4 obliczono konwersję N_2O w funkcji temperatury. Zależność $X_{N2O} = f(T)$ przedstawiono na rys. 6.

W przypadku próbki Pyrolox® przy natężeniu przepływu $F = 200$ NL/h obserwowano rozkład N_2O ze strumienia gazów resztkowych dopiero w temperaturze powyżej 430°C. Dla wykonanych dwóch serii pomiarów różniących się składem gazów resztkowych

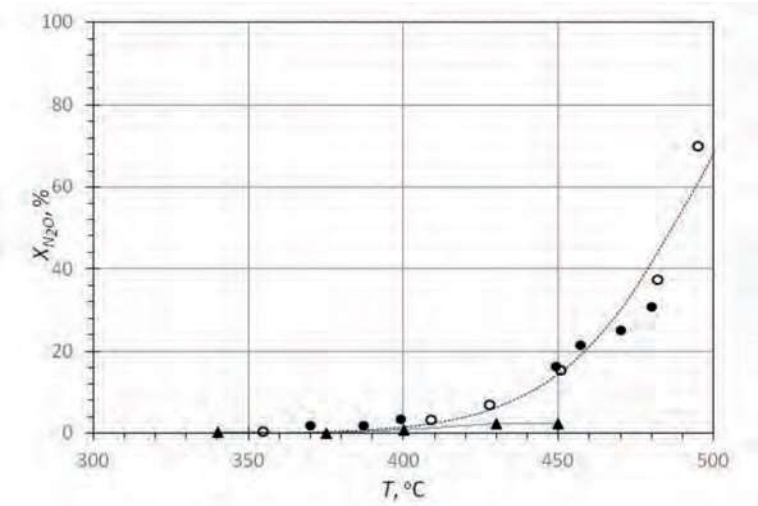

Fig. 6. The $X_{N2O} = f(T)$ dependence for the tested materials: Pyrolox® (●, ○) and Purolite MZ-10® (▲), test parameters: F = 200 NL/h, p = 1 bar, V_{cat} = 58.9 cm³

Rys. 6. Zależność $X_{N2O} = f(T)$ dla badanych próbek: Pyrolox® (●, ○) i Purolite-MZ10® (▲), parametry testu F = 200 NL/h, p = 1 bar, V_{kat} = 58,9 cm³

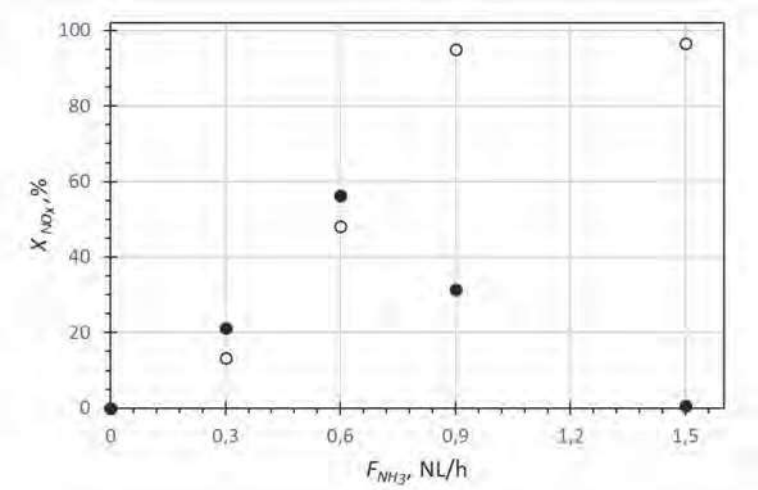

Fig. 7. The $X_{NOx} = f(F_{NH3})$ dependence for the Pyrolox® sample, test parameters: F = 200 NL/h, p = 1 bar, V_{cat} = 58.9 cm³, T = 250°C (○) and T =448–458°C (●)

Rys. 7. Zależność $X_{NOx} = f(F_{NH3})$ dla próbki Pyrolox®, parametry testu F = 200 NL/h, p = 1 bar, V_{kat} = 58,9 cm³, T = 250°C (○) i T = 448–458°C (●)

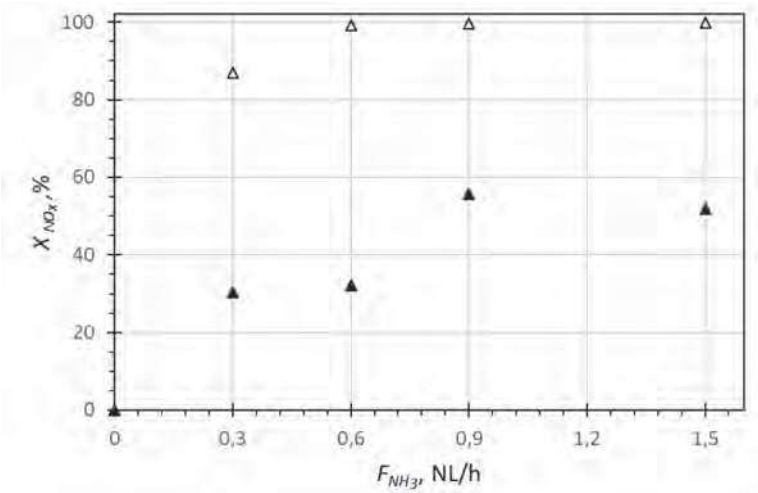

Fig. 8. The $X_{NOx} = f(F_{NH3})$ dependence for the Purolite MZ-10® sample, test parameters: F = 200 NL/h, p = 1 bar, V_{cat} = 58.9 cm³, T = 249–260°C (Δ) and T =450–458°C (▲)

Rys. 8. Zależność $X_{NOx} = f(F_{NH3})$ dla próbki Purolite MZ-10®, parametry testu F = 200 NL/h, p = 1 bar, V_{kat} = 58,9 cm³, T = 249–260°C (Δ) i T = 450–458°C (▲)

obserwowano jedynie niewielkie różnice konwersji N_2O w funkcji temperatury. W serii 1 pomiarów uzyskano 31% rozkładu N_2O w temp. 480°C, a w serii 2 pomiarów 70% w temp. 495°C. W przypadku próbki Purolite MZ-10® w zakresie temp. 350–450°C praktycznie nie obserwowano rozkładu N_2O ze strumienia gazów resztkowych. Dla obu badanych próbek nie stwierdzono rozkładu tlenków azotu (NO_x) ze strumienia gazów resztkowych. Różnice w stężeniu NO_x w stosunku do próbki odniesienia wynikały ze zmienności składu gazów resztkowych użytych w pomiarach.

Konwersję NO_x obliczono analogicznie jak w przypadku N_2O, podstawiając w miejsce N_2O odpowiednie wartości stężenia NO_x. Zależność konwersji NO_x od natężenia przepływu amoniaku $X_{NOx} = f(F_{NH3})$ przedstawiono na rys. 7 (dla próbki Pyrolox®) i rys. 8 (dla próbki Purolite MZ-10®). Analizując zachowanie się obu badanych próbek, stwierdzono redukcję NO_x po dodaniu do strumienia gazów resztkowych amoniaku. W obu rozpatrywanych przypadkach w temp. 249–260°C konwersja NO_x była wprost proporcjonalna do ilości dodawanego amoniaku i osiągała blisko 100%. Ilość dodawanego amoniaku zależała od stężenia początkowego NO_x. Dla próbki Pyrolox® stężenie początkowe NO_x w strumieniu gazów resztkowych było większe, dlatego też do uzyskania całkowitej redukcji NO_x stosowano więcej amoniaku niż w badaniach dla próbki Purolite MZ-10®. Odmienne zachowanie się obu próbek zaobserwowano w temp. 448–458°C. Początkowo wraz ze wzrostem ilości dodawanego amoniaku konwersja NO_x zwiększała się, jednak w przeciwieństwie do pomiarów w niższej temperaturze dalsze dodawanie amoniaku nie powodowało całkowitego usunięcia NO_x ze strumienia gazów resztkowych. Uzyskana konwersja NO_x nie przekraczała 60%. W przypadku próbki Pyrolox® po dodaniu amoniaku w ilości powyżej 0,9 NL/h obserwowano spadek konwersji NO_x, a dla natężenia przepływu amoniaku 1,5 NL/h zmierzone stężenie NO_x było na poziomie wartości początkowej ($X_{NOx} \approx 0$). W przypadku próbki Purolite MZ-10® zwiększenie ilości dodawanego amoniaku do 1,5 NL/h spowodowało pojawienie się amoniaku w strumieniu gazów resztkowych po reaktorze (unos amoniaku), pomimo niecałkowitej redukcji NO_x.

Zmiana stężenia pozostałych składników w strumieniu gazów resztkowych (N_2O, O_2) za reaktorem redukcji/rozkładu wskazuje, że w obecności obu badanych materiałów obok redukcji NO_x dochodziło do innych reakcji. Spadek stężenia O_2 w strumieniu gazów resztkowych za reaktorem może świadczyć o tym, że na warstwie katalizatora równolegle mogło dochodzić do utleniania amoniaku i reakcji następczych, analogicznie jak w reaktorze utleniania amo-

niaku (reakcje (1)–(5)). Ilość powstającego (jako produkt uboczny) N_2O była proporcjonalna do ilości dodawanego amoniaku. Większe powinowactwo do zajścia reakcji utleniania wykazywała próbka Pyrolox®, dla której stężenie N_2O w strumieniu gazów wzrastało z ok. 900 do ok. 4700 ppm (w temp. ok. 250°C) oraz z ok. 500 do ok. 3200 ppm (w temp. ok. 450°C). Dla próbki Purolite MZ-10® obserwowano zwiększenie stężenia N_2O z 700 ppm do ok. 2000 ppm. Ponadto dla próbki Pyrolox® obserwowano większy spadek stężenia O_2. Na utlenianie części amoniaku do NO wg reakcji (1) wskazuje również fakt, że w temp. ok. 450°C nie obserwowano całkowitej konwersji NO_x.

Podsumowanie

Materiał o nazwie Pyrolox® wykazuje potencjał jako katalizator do rozkładu N_2O ze strumienia gazów resztkowych. Jednak jego aktywność jest zbyt mała do zastosowania go wprost jako katalizatora w reżimie technologicznym do produkcji kwasu azotowego. Mimo że obie próbki wykazują aktywność w reakcji redukcji NO_x, to ze względu na fakt jednoczesnego utleniania części amoniaku do N_2O powodującego znaczne, nieakceptowalne zwiększenie jego stężenia w strumieniu gazów poreakcyjnych, jego potencjał do zastosowania jako katalizatora selektywnej redukcji NO_x jest znikomy.

Część badań wykonano w ramach pracy inżynierskiej Dominiki Wójcik na Wydziale Zamiejscowym w Puławach Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, kierunek chemia techniczna.

Otrzymano: 12-10-2023

LITERATURA

[1] Najlepsze Dostępne Techniki (BAT). Wytyczne dla branży chemicznej w Polsce, Przemysł Wielkotonażowych Chemikaliów Nieorganicznych, Amoniaku, Kwasów i Nawozów Sztucznych, Ministerstwo Środowiska, Warszawa 2005.

[2] M. Thiemann, E. Scheibler, K.W. Wiegand, [w:] *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2012.

[3] M. Haas, T. Nien, A. Fadic, J.P. Mmbaga, M. Klingenberger, D. Born, B.J.M. Etzold, R.E. Hayes, M. Votsmeier, *Chem. Eng. Sci.* 2022, **260**, 117832.

[4] Decyzja Rady (UE) 2017/1757 z dnia 17 lipca 2017 r. w sprawie przyjęcia w imieniu Unii Europejskiej zmiany Protokołu z 1999 r. do Konwencji w sprawie transgranicznego zanieczyszczania powietrza na dalekie odległości w zakresie przeciwdziałania zakwaszeniu, eutrofizacji i powstawaniu ozonu w warstwie przyziemnej z 1979 r., *Dz.Urz. UE* 2017 L 248/3.

[5] European Commission, Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Large Inorganic Chemicals-Ammonia, Acids and Fertilisers, 2007, https://eippcb.jrc.ec.europa.eu/sites/default/files/2022-03/LVIC-AAF.pdf.

[6] M.C.E. Groves, A. Sasonow, *J. Integr. Environ. Sci.* 2010, **7** (Suppl. S1), 211.

[7] M. Stefanova, R. Chuturkova, *J. Eng. Technol.* 2015, **3**, 89.

[8] M. Inger, M. Saramok, G. Migdal, M. Wilk, *Przem. Chem.* 2013, **92**, nr 12, 2237.

[9] K. Skalska, J.S. Miller, S. Ledakowicz, *Sci. Total Environ.* 2010, **408**, 3976.

[10] T. Juzsakova, N. Al-Jammal, I. Cretescu, V. Sebestyén, C. Le Phuoc, E. Domokos, C.D. Stan, *Minerals* 2018, **8**, 462.

[11] L.A. Isupova, Y.A. Ivanova, *Kinet. Catal.* 2019, **60**, 744.

[12] M.H. Kim, K.H. Yang, *Catalysts* 2018, **8**, 134.

[13] M. Konsolakis, *ACS Catal.* 2015, **5**, 6397.

[14] E. Filippi, C. Pizzolitto, *Catal. Today* 2022, **387**, 9.

[15] S. Hinokuma, T. Iwasa, Y. Kon, T. Taketsugu, K. Sato, *Sci. Rep.* 2020, **10**, 21605.

[16] http://ins.pulawy.pl/index.php/pl/zaklady-badawcze/zaklad-technologii-kwasu-azotowego, dostęp 4.09.2023 r.

[17] M. Inger, A. Dobrzyńska-Inger, J. Rajewski, M. Wilk, *Catalysts* 2019, **9**, 249.

[18] D. Kołodyńska, M. Majdańska, T.M. Budnyak, *J. Environ. Chem. Eng.* 2019, **7**, 103003.

[19] P. Singh, S. Banerjee, T.R. Choudhury, S. Bhattacharya, K. Pande, *J. Palaeogeog*. 2023, **12**, 179.