



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 1866/86

(51) Int.Cl.⁵ B 01 D 53/36

(22) Indleveringsdag: 23 apr 1986

(24) Løbedag: 22 aug 1985

(41) Alm. tilgængelig: 23 apr 1986

(44) Fremlagt: 05 aug 1991

(86) International ansøgning nr.: PCT/EP85/00429

(86) International indleveringsdag: 22 aug 1985

(85) Videreførelsesdag: 23 apr 1986

(30) Prioritet: 29 aug 1984 DE 3431730

(71) Ansøger: *KRAFTANLAGEN AG; Im Breitspiel 7; D-W-6900 Heidelberg 1, DE

(72) Opfinder: Lothar *Rieckert; DE, Michael *Kotter; DE

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) Fremgangsmåde og indretning til selektiv katalytisk fjernelse af nitrogenoxider fra fyringsanlægs røggasser

(56) Fremdragne publikationer

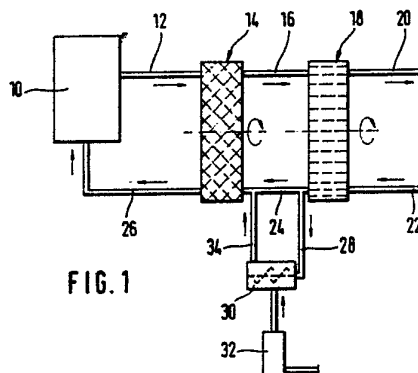
(57) Sammendrag:

1866-86

1866-86

Ved en fremgangsmåde til katalytisk fjernelse af nitrogenoxider fra fyringsanlægs røggasser bliver nitrogenoxiderne under tilførsel af ammoniak til røggasserne og reaktionsfremskyndelse ved hjælp af en katalysator reduceret til molekylært nitrogen og vand. Med henblik herpå bliver katalysatoren i én zone gennemstrømmet af røggasserne og i en anden fra den første zone adskilt zone gennemstrømmet af den friskluft, der skal tilføres fyringsanlægget som forbrændingsluft, idet beliggenheden af de af røggasserne henholdsvis friskluften gennemstrømmede zoner kontinuerligt eller trinvis bliver således ændret, at den først af røggasserne gennemstrømmede zone derefter bliver gennemstrømmet af friskluft og omvendt.

Ammoniakken tilsættes til friskluften, inden den strømmer ind i katalysatoren, bliver bundet til det katalytisk virksomme materialets overflade og ført med ind i den af røggasserne gennemstrømmede zone, hvor reduktionen af nitrogenoxiderne dernæst finder sted.



Opfindelsen angår en fremgangsmåde til selektiv fjernelse af nitrogenoxider fra fyringsanlægs røggasser ved hjælp af reduktion med udefra tilført ammoniak, og reaktionsfremkaldelse ved hjælp af en katalysator, der i en zone bliver gennemstrømmet af røggasserne og i en anden zone bliver gennemstrømmet af den friskluft, der skal tilføres fyringsanlægget som forbrændingsluft, idet beliggenheden af de af røggasserne henholdsvis friskluften gennemstrømmede zoner bliver således kontinuerligt eller trinvis ændret, at de først af røggasserne gennemstrømmede afsnit derefter bliver gennemstrømmet af friskluft og omvendt. Opfindelsen angår endvidere en indretning til brug ved udøvelsen af fremgangsmåden.

Det er kendt ved selektiv reduktion af de f.eks. i kedel-røggasser indeholdte nitrogenoxider at indføre dampformet ammoniak (NH_3) under tryk eller ikke under tryk stående i, vand opløst ammoniak i den røggasstrøm, som forlader et fyringsanlæg, idet der ved hjælp af en blandestrækning med passende installationer tilstræbes opnåelsen af en så jævn ammoniak- og temperaturfordeling som muligt i røggasstrømmen i de tilsluttede røggaskanaler. Dernæst bliver blandingen gennem en katalysator tilført til en roterende regenerativ varmeveksler til overføring af røggasvarme til den til fyringen tilførte forbrændingsluft. Katalysatoren er udformet som en fastleje-reaktor med fortrinsvis skråt nedadløbende strømning. Reaktoren indeholder en cellestruktur, der er forsynet med et katalytisk virkende stof i form af en krystallinsk vanadium-titan forbindelse. Ved dimensioneringen af røggasblæseren tages der hensyn til den sammenbyggede reaktors tryktab. Ved en skråt nedadforløbende strømning i reaktoren skal aflejringen af faste partikler inden i katalysatoren undgås eller skal holdes inden for visse grænser. Belægningerne fjernes ikke-kontinuerligt ved blæsning med trykluft eller damp. Levetiden for katalysatoren inden i reaktoren andrager, afhængig af kedlen, driftformen og sammensætningen af de som brændstof benyttede kul, mere end to år.

En forbedring af katalysatorens levetid opnås ifølge tysk patentansøgning nr. 34 06 657. Al ved, at katalysatoren i forskellige zoner dels bliver gennemstrømmet af røggasserne samt den først tilblandede ammoniak og dels i modstrøm bliver gennemstrømmet af som forbrændingsluft til fyringsanlægget beregnet friskluft, idet beliggenheden af de gennemstrømmede zoner bliver således kontinuerligt eller trinvis ændret, at den først af røggasserne gennemstrømmede zone dernæst bliver gennemstrømmet af friskluft og omvendt. På grund af den til stadighed indvirkende friskluftsstrøm opnås en i forhold til den tidligere praktiserede ikke kontinuerlige rensning ved hjælp af blæselanser en forlænget virkning af katalysatorens katalytisk virksomme forbindelse, dvs., en forlængelse af levetiden. Hertil kommer en nedsættelse af fremstillingsomkostningerne for indretningen, idet det er muligt at sammenkoble katalysatoren med den til fyringsanlægget knyttede roterende regenerative varmeveksler til forvarmning af forbrændingsluften eller endog at integrere katalysatoren i den regenerative varmeveksler, idet eksempelvis overfladerne af den regenerative varmevekslers lagerelementer belægges med den katalytisk virksomme forbindelse.

Det har imidlertid vist sig, at katalysatorens levetid samt funktionen af en evt. herefter indkoblet regenerativ varmeveksler bl.a. også i væsentlig grad afhænger af dannelsen og aflejringen af ammoniumhydrogensulfat ($\text{NH}_4 \text{HSO}_4$) på de katalytisk virksomme overflader af katalysatorelementerne henholdsvis den regenerative varmevekslers varmevekslende overflade. Nærmere bestemt dannes dette salt, som danner klæbrige aflejringer, af det normalt i fyringsrøggasserne indeholdte svovl i forbindelse med den til reduktionen af nitrogenoxiderne tilblandede ammoniak og af det i røggasserne indeholdte vand og oxygen.

Formålet med opfindelsen er i stor udstrækning at nedsætte dannelsen af ammoniumhydrogensulfat ved den katalytiske reduk-

tion af nitrogenoxider i forbrændingsrøggassen ved hjælp af ammoniak, og derved væsentligt forlænge katalysatorens virkeevne, dvs. levetid, samt at forhindre en forringelse af varmeoverførelsessevnen af en evt. benyttet regenerativ varmeveksler.

5

Med udgangspunkt i det faktum, at de til katalysatoren benyttede katalytisk virksomme forbindelser, f.eks. de ovenfor nævnte krystallinske vanadium-titan forbindelser, har en tydelig evne til at binde dampformet ammoniak, er fremgangsmåden ifølge opfindelsen til opnåelse af nævnte formål ejendommelig ved, at ammoniakken tilsættes friskluften, inden denne strømmer ind i katalysatoren. Indføringen af den til reduktion af nitrogenoxiderne nødvendige ammoniak i røggasserne sker altså ikke længere i det foran katalysatoren liggende afsnit af røggasledningen, men ved en tilblanding til den til katalysatoren tilførte friskluft, hvorved ammoniakken p.g.a. sin evne til at binde sig til det katalytisk virksomme stof, bliver trukket ud af friskluftstrømmen og bundet til katalysatoren overført til den af røggasserne gennemstrømmede zone, hvor ammoniakken dernæst fremkalder den tilstræbte katalytiske reduktion af de her i røggasserne indeholdte nitrogenoxider og derved bliver spaltet i molekylært nitrogen og vand.

10

15

20

25

30

35

Ifølge opfindelsen kan ammoniakken tilsættes i sådan mængde til friskluften, at den i den af friskluft gennemstrømmede zone af katalysatoren i størst mulig udstrækning bliver bunden til det katalytisk virksomme materiales overflade og ved den efterfølgende gennemstrømning med fyringsrøggasserne i hovedsagen fuldstændigt bliver forbrugt til reduktionen af de i disse indeholdte nitrogenoxider. I den til katalysatoren tilstrømmende røggas kan der p.g.a. den manglende ammoniak overhovedet ikke dannes ammoniumhydrogensulfat, og den i selve katalysatoren fra friskluftsiden tilførte ammoniak bliver i hovedsagen fuldstændig forbrugt til reduktion af nitrogenoxiderne således, at dette skadelige salt overhovedet ikke kan dannes i selve katalysatoren. I denne forbindelse skal opmærksomhe-

den henledes på, at selv når tilsætningen af ammoniak til friskluftstrømmen sker i sådanne mængder, at en del af ammoniakken forbliver i friskluften og dernæst bliver tilført til fyringsanlægget, betyder dette ikke, at der med røggasserne også strømmer ammoniak ud af fyringsanlægget. Den ved hjælp af friskluft tilførte ammoniak bliver nemlig spaltet ved den i fyringsanlægget herskende temperatur således, at der højst i røggasserne kan være en let forøget mængde af molekyllært nitrogen, som imidlertid er uskadeligt.

En indretning til brug ved udøvelsen af fremgangsmåden og ved hvilken katalysatoren er dannet af et antal i et bæreorgan anbragte katalysatorelementer, og bæreorganet og tilslutningerne med henblik på den zonevis gennemstrømning af katalysatoren med røggasserne henholdsvis friskluften er indrettet drejeligt i forhold til hinanden, idet der benyttes et drev til tilvejebringelsen af en trinvis eller kontinuerlig drejning af bæreorganet i forhold til tilslutningerne, er ejendommelig ved, at der i en set i strømningsretningen foran katalysatoren liggende og til katalysatortilslutningen for friskluft førende friskluft-ledning er anbragt et udløb for en ammoniaktilblandingsledning, der fødes fra et ammoniakforråd. Den i friskluften indsprøjtede ammoniak kan i denne forbindele fordeles i friskluften ved hjælp af en af passende installationer i friskluft-ledningen dannet blandestrækning, eller alternativt kan der foretages en forblending af ammoniakken med en i et bypass til hovedstrømmen af friskluft strømmende friskluft-delstrøm, som inden katalysatoren bliver ført tilbage i friskluft-ledningen.

Opfindelsen beskrives nedenfor under henvisning til tegningen, hvor

fig. 1 viser et diagram af et fyringsanlæg, hvor der er indkoblet en katalysator og en regenerativ varmeveksler, og

fig. 2 et diagram af et andet fyringsanlæg hvor den indkob-

lede katalysator og den regenerative varmeveksler er sammenbygget til en enkelt enhed.

5 Ved det i figur 1 skematisk viste anlæg når røggassen fra fyringsanlægget 10 via en ledning 12 frem til en katalysator 14, som kan udgøres af katalysatorelementer, der er anbragt i et til gennemførelse af en kontinuerlig drejning drevet bæ-
10 reorgan. De via ledningen 12 tilførte røggasser strømmer gennem katalysatoren 14, dvs. igennem den i figur 1 øverst liggende zone, hvor der sker en katalytisk reduktion af de i røggasserne indeholdte nitrogenoxider. De røggasser, som forlader katalysatoren, og som er beriget med molekyllært nitrogen og vand, når dernæst via en ledning 16 ind i den roterende regenerative varmeveksler 18 til overføring af røggasvarme til den friskluft, der skal tilføres fyringsanlægget 10 som forbrændingsluft.
15 Røggassen når dernæst via en i forbindelse med den roterende regenerative varmeveksler stående røggasledning 20 ind i et ikke vist anlæg til udskillelse af svovlforbindelserne og genopvarmning med henblik på at strømme ind i røggasskorstenen.

20 Den friskluft, der skal tilføres fyringsanlægget 10 som forbrændingsluft, strømmer via en ledning 22 først ind i den roterende regenerative varmeveksler 18, bliver her i modstrøm til røggasserne forvarmet og strømmer dernæst via en ledning
25 24 frem til katalysatoren 14 og - ligeledes i modstrøm til røggassen - i den i figur 1 nederst liggende zone gennem katalysatoren. Fra den modsat katalysatorens 14 indløbside liggende udløbsside strømmer friskluften dernæst via en ledning 26 frem til fyringsanlægget 10.

30 Indsprøjtningen af den for reduktionen af nitrogenoxiden i katalysatoren 14 nødvendige ammoniak sker i den mellem den regenerative varmevekslers 18 udløb og katalysatorens 14 indløb forløbende friskluftledning 24, idet en delstrøm af friskluft bag varmeveksleren 18 fra ledningen 24 og i en ledning
35

28 bliver ledt ind i en blandestrækning 30, i hvilken ammoniak (NH_3) bliver tilført fra en forrådsbeholder 32 og doseret ind i friskluftdelstrømmen. Dernæst bliver friskluftdelstrømmen via ledningen 34 ført ind i hovedstrømmen af friskluft og derved trinvist eller kontinuerligt tilført den roterende katalysator 14. I katalysatorens af friskluft gennemstrømmede zone bliver den i friskluften indeholdte ammoniak bundet til den på de gennemstrømmede overflader af katalysatorelementerne fritliggende katalytisk virksomme forbindelse og dernæst ved ændringen af zonebeliggenheden overført til den af røggasser gennemstrømmede zone, hvor den tilstræbte reduktion af nitrogenoxid til nitrogen og vand dernæst finder sted.

Katalysatoren 14 og den regenerative varmeveksler 18 kan i princippet have separate drev. Med henblik på at nedsætte fremstillingsomkostningerne er det imidlertid anbefalelsesværdigt, at de to enheder er forbundet med et fælles drev, idet den regenerative varmeveksler eksempelvis på sædvanlig måde drives ved hjælp af en motor, og katalysatoren er sammenkoblet med varmeveksleren ved hjælp af en aksel.

Ved den i figur 2 viste alternative udførelsesform for indretningen er den i figur 1 viste katalysator 14 og regenerative varmeveksler 18 sammenbygget i en enkelt funktionsenhed 114, idet lagerelementerne, der danner den regenerative varmevekslers lagermasse, er anbragt på et fælles til drejning drevet bæreorgan, og lagerelementerne i det mindste på en del af deres overflade er forsynet med den katalytisk virksomme forbindelse, f.eks. en krystallinsk vanadium-titan forbindelse, hvorved disse lagerelementer således er indrettet til både at tilvejebringe varmeoverførslen fra røggassen til friskluften og stå til rådighed for de katalytisk virksomme flader i røggasstrømmen. På grund af at katalysatoren er forenet med den regenerative varmeveksler, bortfalder ved den i figur 2 viste udførelsesform de i den tidligere beskrevne udførelsesform mellem katalysatoren 14 og varmeveksleren 15 anbragte røggas - henholdsvis frisk-

luftførende ledninger 16 henholdsvis 24, mens de to udførelsesformer herudover i hovedsagn stemmer overens.

5 Med henblik på at undgå unødige gentagelser vil i det følgende kun afvigelserne mellem den foreliggende og den tidligere beskrevne udførelsesform blive forklaret, idet det er tilstrækkeligt herudover at henvide til beskrivelsen hørende til den i figur 1 viste udførelsesform. De i figur 1 og 2 viste og til hinanden svarende funktionselementer har samme henvisningstal, idet der dog til de til udførelsesformen i figur 2 hørende henvisningstal er foranstillet et ét-tal.

15 Da den til friskluftledningen 24 svarende ledning mangler i den i figur 2 viste udførelsesform, bliver ammoniakken ved den anden udførelsesform fra ammoniak-forrådsbeholderen 132 via en ledning 134 ført ind i den ved hjælp af ledningen 122 tilførte friskluft, der dernæst i sin helhed bliver ført gennem blanderstrækningen 130, inden den strømmer ind i funktionsenheden 114 i hvilken den regenerative varmeveksler og katalysatoren er integreret.

Opfindelsen kan ændres på mange måder, uden at der derved afviges fra dens idé; således kan katalysatoren 14 i den i figur 1 viste udførelsesform også have et af den regenerative varmevekslers 18 drev uafhængigt separat drev således, at katalysatoren uafhængigt af varmevekslerens drev kan drives kontinuerligt eller trinvist. Tilførslen af ammoniak i den i figur 2 viste udførelsesform kan, som det er tilfældet ved den i figur 1 viste udførelsesform, ske i en fra friskluftstrømmen afgrenet delstrøm, som efter en fuldstændig blanding med ammoniak dernæst føres tilbage til hovedstrømmen af friskluft. Det er udelukkende væsentligt, at ammoniakken bliver tilført til katalysatoren ved hjælp af den tilstrømmende friskluft og ved at blive bundet til den katalytisk virksomme forbindelse dernæst indeholdt i selve katalysatoren bliver overført til den af røggas gennemstrømmede zone.

P a t e n t k r a v .

- 5 1. Fremgangsmåde til selektiv fjernelse af nitrogenoxider
fra fyringsanlægs røggasser ved hjælp af reduktion med udefra
tilført ammoniak og reaktionsfremskyndelse ved hjælp af en
katalysator, der i én zone bliver gennemstrømmet af røggas-
serne og i en anden zone bliver gennemstrømmet af den friskluft, der skal
10 tilføres fyringsanlægget som forbrændingsluft, idet beliggenheden af
de af røggasserne henholdsvis friskluften gennemstrømmede katalysatorzoner bliver således kontinuerligt eller trinvis ændret,
at de først af røggasser gennemstrømmede afsnit derefter bliver
gennemstrømmet af friskluft og omvendt, k e n d e t e g n e t
15 ved, at ammoniakken tilsættes friskluften, inden denne
strømmer ind i katalysatoren.
2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved,
at ammoniakken tilsættes i en sådan mængde til friskluften,
20 at den i den af friskluft gennemstrømmede zone af katalysatoren i størst mulig udstrækning bliver bundet til det katalytisk virksomme materiales overflade og ved den efterfølgende gennemstrømning med røggasser bliver brugt til reduktionen af de i disse indeholdte nitrogenoxider.
- 25 3. Indretning til brug ved udførelsen af fremgangsmåden ifølge krav 1 og 2 med en af et antal i en bæreorgan anbragte katalysatorelementer dannet katalysator, ved hvilken bæreorganet og tilslutningerne med henblik på den zonevise gennemstrømning af katalysatoren med røggasserne henholdsvis friskluften er
30 indrettet drejeligt i forhold til hinanden, idet der benyttes et drev til tilvejebringelsen af en trinvis eller kontinuerlig drejning af bæreorganet i forhold til tilslutningerne, k e n d e t e g n e t ved, at der i den set i strømningsretningen foran katalysatoren (14; 114) liggende og til katalysator-tilslutningen for friskluft førende friskluft-ledning (24;
35 122)

er anbragt et udløb for en ammoniak-tilblandingsledning (34;134),
der fødes fra et ammoniakforråd (32;132).

5

10

15

20

25

30

35

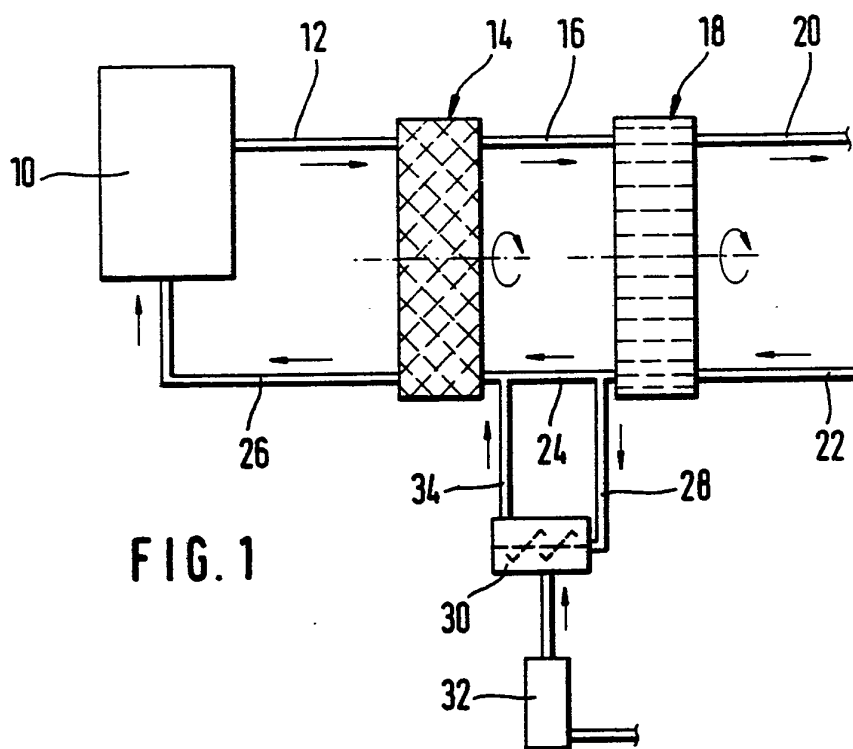


FIG. 1

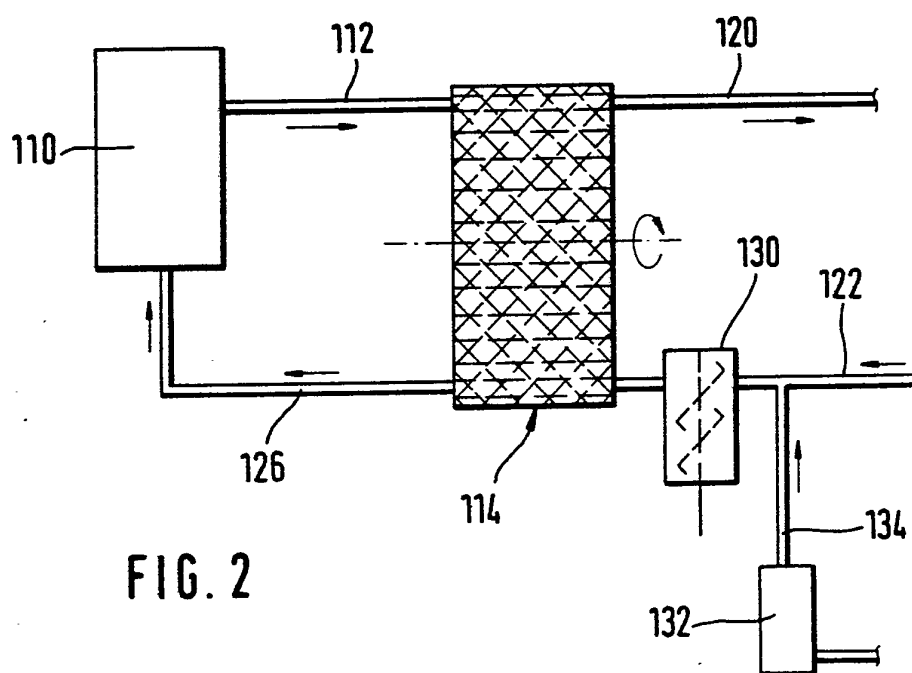


FIG. 2