

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

240539
(11) (B1)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Prihlášené 22.02.84

(21) (PV.1217-84)

(40) Zverejnené 16.07.85

(45) Vydané 15.08.87

(51) Int. Cl.⁴
C 10 L 3/00
//B 01 J 12/00

(73)

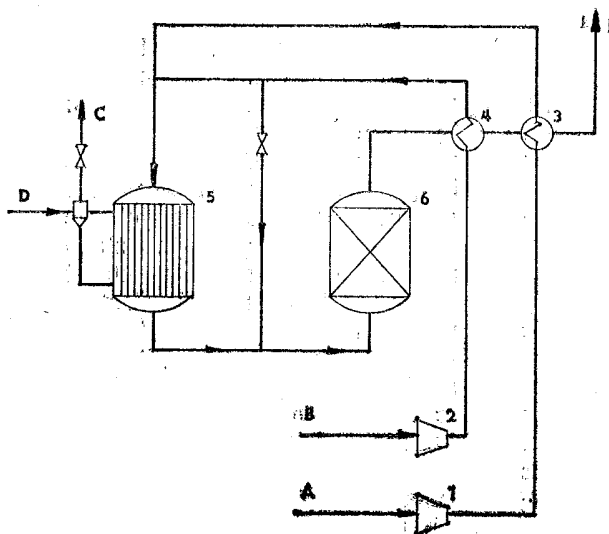
Autor vynálezu

PAŠEK JOSEF doc. ing. DrSc., PRAHA; ZLACKÝ ALOJZ ing.,
MICHALOVCE

(54) Spôsob katalytického spaľovania plyných zmesí a/alebo odpadných priemyslových plynov obsahujúcich vodík

1

Účelom vynálezu je spôsob katalytického spaľovania plyných zmesí a/alebo odpadných priemyslových plynov obsahujúcich ako hlavnú oxidovateľnú zložku vodík a menšie množstvo oxidu uhoľnatého, alifatických alkoholov a alifatických aldehydov so zníženou spotrebou lacných katalyzátorov katalytického spaľovania. Uvedený účel sa dosiahne dvojstupňovým usporiadaním katalytického spaľovacieho procesu, pričom v prvom stupni prebieha spaľovanie pri podstechiometrických koncentráciach kyslíka na kovových katalyzátoroch a v druhom stupni po pridaní kyslíka pri nadstechiometrických koncentráciach kyslíka. Výhodné je hlavne použitie medi na nosičoch ako katalyzátora prvého stupňa.



Vynález sa týka spôsobu katalytického spaľovania plynných zmesí a/alebo odpadných priemyselných plynov obsahujúcich ako hlavnú oxidovateľnú zložku vodík uskutočňovaného v dvoch stupňoch pri účelnom usporiadaní koncentrácie kyslíka v oboch stupňoch.

Plynné zmesi a/alebo odpadné priemyslové plyny obsahujúce oxidovateľné látky v nízkych koncentráciách sa z ekologických dôvodov katalyticky spaľujú na konečné oxidačné produkty, oxid uhlíčitý a vodu. Proces sa väčšinou uskutočňuje v jednom stupni pri nadstechiometrickej koncentrácii kyslíka, aby sa zaistilo dokonalé spálenie. Ako katalyzátory sa najčastejšie používajú platina alebo paládium nanosené v malých množstvách na nosič z alumíny, keramiky alebo kovu [Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol., 3. ed., 9, 1980, str. 511]. Nevýhodou týchto postupov je používanie deficitných a drahých vzácnych kovov ako katalyzátorov.

V snahe o znížovanie spotreby vzácnych kovov sa katalyzátory na ich báze nahrádzajú lacnejšími oxidovými katalyzátormi. Čiastočná náhrada drahého kovu sa dosahuje kombinovaným katalyzátorom obsahujúcim oxid všeobecného vzorca XO_n , kde x je 1 až 3 a jeden alebo viac vzácnych kovov [Brit. pat. 1 558 167]. Inou možnosťou čiastočnej náhrady vzácnych kovov je použitie dvojvrstvového katalyzátora, ktorého prvá vrstva obsahuje oxidy Mn a Cu a druhá oddelená vrstva, katalyzátor zo vzácneho kovu [NSR pat. 3 042 843].

Často sa ako katalyzátory katalytického spaľovania používajú samotné oxidy. Známe je použitie katalyzátora obsahujúceho oxidy medi a chrómu (ZSSR pat. 386 667), oxid chrómu a chromit medi (ZSSR pat. č. 882 592), oxid kobaltu s prídavkami jedného alebo viacerých kovov III. A skupiny [NSR pat. 2 641 317], zmesné oxidy Ag-Co-Mn (U. S. pat. 4 302 360). Nevýhodou oxidových katalyzátorov je ich relatívne nízka katalytická aktivita v porovnaní s kovmi platinovej skupiny, čo si vynucuje veľký objem katalyzátora v spaľovacom reaktore. To má za následok vyššie tlakové straty pri prietoku plynov vrstvou takéhoto katalyzátora, čím sa značne zvýšia prevádzkové náklady procesu.

Pri katalytickom spaľovaní plynných zmesí s vyšším obsahom oxidovateľných zložiek sa uvoľní značné množstvo tepla, ktorého využitie je ekonomicky výhodné. Časté sú tiež také prípady zloženia plynných zmesí, že koncentrácie škodlivín v nich prítomných sú nízke a sú buď pod hodnotou povolenou zdravotníckymi predpismi, alebo len o mála vyššie. Katalytické spaľovanie takýchto plynných zmesí nie je vtedy motivované len ekologickými požiadavkami, ale hlavne snahou o využitie ich potenciálneho energetického obsahu. U týchto zmesí je často hlavnou oxidovateľnou zložkou vodík. Okrem neho sú tiež prítomné, väčšinou v nižších koncentrá-

ciach, oxid uhoľnatý, alifatické alkoholy, napríklad metanol, etanol, alifatické aldehydy, napríklad formaldehyd, acetaldehyd a niektoré ďalšie látky.

Predmetom tohoto vynálezu je spôsob katalytického spaľovania plynných zmesí a/alebo odpadných priemyslových plynov obsahujúcich hlavne vodík a tiež oxid uhoľnatý, alifatické alkoholy, alifatické aldehydy a niektoré ďalšie látky, ktorý je charakteristický tým, že katalytické spaľovanie sa uskutočňuje v dvoch stupňoch, pričom v prvom, v smere prúdenia plynnej zmesi, zaradenom stupni proces prebieha pri podstechiometrických koncentráciách kyslíka na kovových katalyzátoroch a v druhom stupni po pridaní kyslíka alebo plynu obsahujúceho kyslík pri nadstechiometrických koncentráciách kyslíka.

Hlavná výhoda dvojstupňového katalytického spaľovania s podstechiometrickou koncentráciou kyslíka v prvom stupni postupom podľa tohoto vynálezu spočíva v tom, že podstatná časť oxidovateľných zložiek, hlavne vodíka, sa katalyticky spáli v prvom stupni na kovových katalyzátoroch, na ktorých je reakčná rýchlosť oxidácie značne vyššia než u katalyzátorov na báze oxidov kovov. Názorne to možno vidieť, napríklad, z pomeru počiatočných reakčných rýchlostí oxidácie vodíka u plynných zmesí obsahujúcich 14 percent obj. vodíka a 5 % obj. kyslíka na jednej strane a plynnej zmesi obsahujúcej 4 % obj. vodíka a 5 % obj. kyslíka na strane druhej. Pri teplote 250 °C je pomer počiatočných reakčných rýchlostí na kovovej a oxidovej forme toho istého medeného katalyzátora na nosiči 8,8. Postupom podľa tohoto vynálezu sa umožní dosahovanie vyšších merných zaťažení katalyzátora, čím sa jednak znižuje jeho spotreba, jednak sa znižujú prevádzkové náklady na prepravu plynov. Ako katalyzátory prvého stupňa sa môžu použiť ľubovoľné kovy, výhodné je použitie lacnejších katalyzátorov na báze medi, kobaltu, niklu a železa. Zvlášť výhodné je použitie medi nanosenej v koncentráciách 10 až 50 % hmot. na vhodný nosič.

V druhom stupni sa môžu použiť buď katalyzátory z oxidov kovov, alebo katalyzátory s aktívnou zložkou zo vzácneho kovu. Vzhľadom k tomu, že v druhom stupni sa katalyticky spaľuje menšia časť oxidovateľných látok, potreba katalyzátora v tomto stupni je pomerne malá.

Výhodnou variantou postupu podľa tohoto vynálezu je použitie jedného, komerčne dostupného katalyzátora na báze oxidov v oboch stupňoch. V prvom stupni sa takýto katalyzátor po predchádzajúcej redukcii použije ako kovový katalyzátor, v druhom stupni v pôvodnej oxidovanej forme.

Rýchlosť reakcie vodíka s kyslíkom je na kovových katalyzátoroch dostatočne vysoká už pri teplote 200 až 300 °C, pri ktorej je možné spaľovanie previesť v trubkovom re-

aktore chladeným vriacou vodou. Spalné teplo sa tak využije k výrobe pary v plášti reaktora. Len zvyšok vodíka a eventuálne prítomné organické látky sa spália v druhom stupni v prebytku kyslíka. Druhý stupeň je výhodné viesť pri vyššej teplote 300 až 1 000 stupňov Celsia, čo sa docieľa adiabatickým režimom.

Pri práci s prebytkom vzduchu v celom objeme katalytického reaktora sa do vzduchu môže pridať len toľko plynov, aby nevznikala výbušná zmes; obsah vodíka vo vzduchu nesmie presahovať 4 % obj. Preto sa spaľovaný plyn obsahujúci vodík vo vyššej koncentrácii, resp. i iné horľavé látky musí pridávať ku vzduchu postupne a reaktor je potrebné deliť na viac vrstiev. Napríklad odpadný plyn z výroby formaldehydu, obsahujúci 18 až 20 % obj. vodíka a malé množstvo metanolu, formaldehydu a oxidu uhoľnatého je nutné spaľovať na štyroch vrstvách. Takéto zariadenie je náročné na reguláciu. Výhodou vynálezu je preto i možnosť spáliť väčšinu vodíka v prvom stupni, pretože tu je možno pridať dostatok kyslíka. Napríklad pri spaľovaní odpadných plynov z výroby formaldehydu stačia dve vrstvy.

Postup podľa tohoto vynálezu možno výhodne využiť na katalytické spaľovanie plyných zmesí a/alebo odpadných priemyslových odplynov, napríklad z parného reformingu metánu, z koksárni a plynárni, z procesov oxidačnej dehydrogenácie alkoholov na kovových katalyzátoroch, z rôznych chemických a petrochemických prevádzok.

Príklad

Jedno z možných prevedení postup podľa vynálezu je znázornené na obr. 1. Odpadný

plyn z výroby formaldehydu **A** v množstve 7 200 Nm³/h, obsahujúci 17,3 % obj. vodíka, 0,4 % obj. oxidu uhoľnatého, 0,05 % obj. formaldehydu, 0,2 % obj. metanolu, 0,1 % obj. kyslíka a zvyšok inertné zložky, sa dúchadlom **1** cez výmenník tepla **3** privádza do trubkového katalytického reaktora **5** naplneného 1,4 m³ katalyzátora. Katalyzátorom je CuO na nesený na alumínu vo forme tabliet o priemeru 5 × 5 mm. Pri teplote kúpeľa 200 °C sa pôvodný oxid meďnatý vyredukuje odpadným plynom na kovovú meď.

Po redukcii katalytickej náplne sa k odpadnému plynu **A** pridá pred vstupom do reaktora vzduch **B** v množstve 2 690 Nm³/h dúchadlom **2** po predchádzajúcom zohriatí vo výmenníku tepla **4**. Pri podstechiometrickej koncentrácii kyslíka dochádza ku katalytickému spáleniu hlavnej časti vodíka prítomného v odpadnom plyne v reaktore **5**. Spalné teplo sa využije na výrobu 4 t/h vodnej pary o tlaku 1,8 MPa **C** z vodného kondenzátu **D** privádzaného do plášťa trubkového reaktora **5**.

K reakčným plynom z prvého stupňa o teplote 230 °C sa pridá 860 Nm³/h vzduchu a vzniknutá zmes sa vedie do adiabaticky pracujúceho druhého stupňa **6** s nadstechiometrickou koncentraciou kyslíka. Na katalytické spálenie druhej časti oxidovateľných látok v reaktore **6** sa použije 2 m³ toho istého meďeného katalyzátora ako v prvom stupni, s tým rozdielom, že je v pôvodnej, oxidovanej forme.

Spalné plyny z reaktora **6** o teplote 450 °C sa ochladzujú vo výmenníkoch tepla **3**, **4** a odvádzajú sa **E** do komína alebo sa využijú na vhodné účely niektorým zo známych postupov. Obsahujú 2 ppm formaldehydu, 8 ppm metanolu a 22 ppm oxidu uhoľnatého.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob katalytického spaľovania plyných zmesí a/alebo odpadných priemyslových plynov obsahujúcich vodík a tiež oxid uhoľnatý, alifatické alkoholy a alifatické aldehydy vyznačujúci sa tým, že katalytické spaľovanie sa uskutočňuje v dvoch stupňoch, pričom v prvom stupni proces prebieha pri podstechiometrických koncentraciách kyslí-

ka na kovových katalyzátoroch a v druhom stupni, po pridaní kyslíka alebo plynu obsahujúceho kyslík, pri nadstechiometrických koncentraciách kyslíka.

2. Spôsob katalytického spaľovania podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že ako katalyzátor prvého stupňa sa používa meď na nosičoch.

