



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

214718

(11)

(32)

(22) Přihlášeno 12 08 80
(21) (PV 5553-80)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 14 08 79
(79C6181) Nizozemsko

(40) Zveřejněno 31 08 81

(45) Vydáno 15 09 84

(51) Int. Cl.³
C 01 B 17/60
C 01 B 21/20

[72]
Autor vynálezu PLOEG JOHANNES EVERDINUS GERRIT, SARATOGA (Sp. st. a.)

[73]
Majitel patentu SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B. V., HAAG
(Nizozemsko)

(54) Způsob současného odstraňování oxidů dusíku a oxidů síry z proudu plynu

1

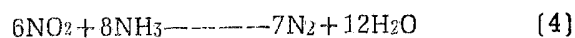
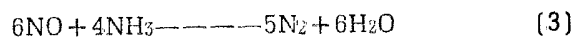
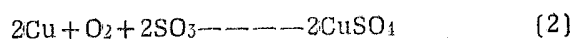
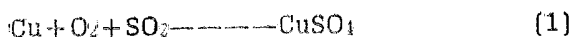
Vynález se týká způsobu současného odstraňování oxidů dusíku a oxidů síry z proudu plynu, který obsahuje volný kyslík kromě uvedených oxidů.

Oxidy dusíku, zejména oxid dusnatý NO a oxid dusičitý NO₂, se vyskytují ve všech průmyslových odpadních plynech, které se získávají spalováním paliva pomocí vzduchu. Jestliže fosilní palivo, které se používá, také obsahuje sloučeniny obsahující síru, pak průmyslové spaliny navíc obsahují oxidy síry, jako je oxid siřičitý a oxid siřový, kromě uvedených oxidů dusíku. Jak je dobře známo, oba dva typy těchto sloučenin se považují za znečišťující složky atmosféry a jejich odstraňování z uvedených spalin je velmi žádoucí.

Již byl navrhován způsob, při kterém se jak oxidy síry, tak oxidy dusíku současně odstraňují ze spalin průchodem těchto spalin přes tuhý látku obsahující měď a dále přidávkou amoniaku k tomuto proudu plynu. Tento návrh je založen na známé skutečnosti, že v přítomnosti kyslíku působí tuhá látka obsahující měď jako akceptor pro oxidy síry, které jsou chemicky vázány akceptorem jako síran měďnatý, a je také známo, že se v přítomnosti katalyzátoru obsahujícího oxid měďnatý oxidy dusíku — redukuje na volný dusík amoniakem.

2

Reakce vyskytující se v tomto postupu mohou být znázorněny následujícími rovnicemi:



Z výše uvedených rovnic 1 a 2 vyplývá, že po určité době, která je závislá na hmotnostním množství mědi uložené na tuhé látce obsahující měď, je tato látka zcela nebo téměř zcela zanesena síranem a neuskutečňuje se žádná další absorpce oxidů síry. Aby se umožnilo znovupoužití tuhé látky obsahující měď, regeneruje se tato látka redukčním plynem, který je pro toto použití připraven z vodíku nebo oxidu uhelnatého nebo ze směsí obsahujících vodík a oxid uhelnatý, které mohou být popřípadě zředěny inertními složkami, jako je vodní pára, dusík a/nebo oxid uhličitý.

Pro komerční použití se tento postup provádí cyklicky alespoň v dvou reaktorech takovým způsobem, že se tuhá látka obsahující měď regeneruje v jednom reaktoru, kdy

koli je tato látka v druhém reaktoru zanesena nebo zanášena.

Při regeneraci síranem zanesené tuhé látky obsahující měď se síran rozkládá a vázaný oxid síry se uvolňuje jako oxid siřičitý. Zbytek je tuhá látka, která obsahuje kovovou měď a může být znovu použita pro příjem oxidů síry, jestliže je přítomen volný kyslík, jak bylo výše popsáno. Chemie oxidačních a redukčních reakcí, které zde hrají roli, je plně známa a je detailně popsána v *Petroleum and Petrochemical International* z července 1972, str. 44 a 45.

Výše uvedený postup pro současné odstraňování oxidů dusíku a oxidů síry tudíž vyžaduje pro komerční použití dostupnost redukčních plynů obsahujících vodík. V praxi však bylo zjištěno, že mnoho postupů pro přípravu plynů obsahujících vodík vychází ze základních materiálů, které samy o sobě obsahují sloučeniny síry, a výsledný redukční plyn nebo směs plynů, například získané zplyňováním uhlí nebo těžkého oleje, musí být naopak samy čištěny pomocí postupů pro zpracování plynů. V mnoha případech to může bránit ekonomickému využití výše uvedeného postupu pro čištění průmyslových odpadních plynů.

Cílem tohoto vynálezu je nyní vytvořit způsob současného odstraňování jak oxidů dusíku, tak oxidů síry za použití regeneračních plynů obsahujících sirovodík. Dalším cílem je provádět tento způsob tak, že se zvýší průměrná konverze oxidu dusíku.

V dalším popisu se bude tuhá látka používaná pro vázání oxidů síry pomocí chemisorpce nazývat jako „akceptor“. S ohledem na konverzi oxidů dusíku na volný dusík podle uvedených rovnic 3 a 4 však tento „akceptor“ plní katalytickou funkci.

Výše uvedené nedostatky nemá způsob současného odstraňování oxidů síry z proudu plynů, který obsahuje volný kyslík kromě uvedených oxidů, za použití akceptoru obsahujícího kov, pro příjem oxidů síry za vzniku síranu kovu a přidávkou amoniaku nebo prekursoru amoniaku k proudu plynu pro redukci oxidů dusíku na dusík, při kterém se akceptor zanesený síranem kovu pravidelně redukuje pomocí redukčního plynu, načež se regenerovaný akceptor znovu použije pro současné odstraňování oxidů dusíku a oxidů síry, jehož podstata spočívá v tom, že se akceptor zanesený síranem kovu regeneruje redukčním plynem, který také obsahuje omezené množství sirovodíku, načež se regenerovaný akceptor předtím, než se znovu použije, podrobí separátnímu oxidačnímu zpracování přívodem plynu obsahujícího volný kyslík, přičemž tento plyn je jiný než proud plynu, který se má zpracovat, a plyn obsahující volný kyslík se přivádí souproudě ve vztahu k redukčnímu plynu.

Redukční plyn obsahující sirovodík a oxidační plyn obsahující volný kyslík se s výhodou přivádějí oba do akceptoru souproudě

ně ve vztahu k proudu plynu, který se má zpracovat. Redukční plyn obsahující sirovodík obsahuje s výhodou sirovodík v objemovém množství nepřevyšujícím 5 %, s výhodou v objemovém množství 0,05 až 2,75 %. Akceptor se s výhodou použije v zóně tak, že se ta část zóny, která první přijde do styku s redukčním plynem a pak s oxidačním plynem, má obsah kovu v akceptoru nižší, než je obsah kovu v té části zóny, která přijde do styku s uvedenými plyny později. Hmotnostní obsah kovu v první části zóny leží s výhodou mezi 1 až 5 %, vztaženo na hmotnost akceptoru, a v druhé části je mezi 4 až 10 %, také vztaženo na hmotnost akceptoru. Část zóny, kde má akceptor nižší obsah kovu, zabírá s výhodou nejvýše 45 procent celkové zóny, s výhodou 25 až 40 procent zóny. Pro separátní oxidační zpracování se s výhodou použije nepřehřátý vzduch nebo vzduch, který má teplotu nižší, než je teplota vrstvy akceptoru.

Výhodou způsobu podle vynálezu je, že se jím dosáhne prakticky úplné eliminace oxidů dusíku.

Aby se získal optimální výsledek při konverzi oxidů dusíku na volný dusík pomocí amoniaku, přivádějí se při výhodném provedení způsobu podle tohoto vynálezu jak redukční plyn obsahující sirovodík, tak oxidační plyn obsahující kyslík do akceptoru souproudě ve vztahu k proudu plynu, který se má zpracovat. Důvod pro to bude vysvětlen dále.

Regenerační plyn obsahující hydrogensulfid výhodně obsahuje tento sirovodík v objemovém množství nepřevyšujícím 5 %, zejména ho obsahuje v rozmezí 0,05 až 2,75 procent. Velmi dobré výsledky se získají s regeneračními plyny obsahujícími objemově 0,1 až 1,5 % sirovodíku.

Procentní obsah kyslíku v oxidačním plynu obsahujícím volný kyslík není podroben kritickému omezení a vzduch je vhodnou směsí plynu pro uvažovaný účel. Obecně může být řečeno, že musí být přiváděno alespoň takové množství volného kyslíku, že se akceptor, který obsahuje kovovou měď po regeneraci oxiduje, čímž se vytvoří akceptor obsahující oxid měďnatý (CuO), zatímco ta část akceptoru, která obsahuje sulfid měďný jako výsledek přítomnosti sirovodíku v regeneračním plynu, se oxiduje do formy akceptoru obsahujícího síran měďnatý.

Jak bude dále vysvětleno, velký podíl tvorby tepla vzniká ve vrstvě akceptoru vlivem oxidace. Bude se tedy dávat přednost použití oxidačního plynu, který má relativně nízký obsah volného kyslíku, jako je vzduch, přičemž teplota tohoto plynu bude výhodně mnohem nižší, než je teplota vrstvy akceptoru. Nepřehřátý vzduch o teplotě okolí nebo vzduch zahřátý asi na 200 °C se může vhodně použít.

Ve výše uvedeném známém postupu pro současné odstraňování oxidů dusíku a oxidů síry pomocí akceptoru obsahujícího kov,

zejména pomocí akceptoru obsahujícího měď, je průměrná konverze oxidů dusíku jen s obtížemi vyšší než 70 %, ačkoli bylo zjištěno, že při jednom průchodu 90 % nebo více oxidů dusíku může být převedeno na dusík pomocí amoniaku a katalyzátoru obsahujícího měď.

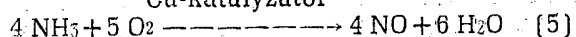
Bylo zjištěno, že příčina omezení redukce oxidů dusíku na dusík asi na 70 % spočívá ve zvláštní povaze tohoto postupu odstraňování oxidů síry pomocí akceptoru obsahujícího měď.

Jak příjem, tak regenerace akceptoru se provádějí při teplotách nepřevyšujících 475 stupňů Celsia. Tato teplota je výhodně asi 400 °C pro oba stupně postupu. Je však zjištěno, že uvedená oxidace zredukovaného akceptoru, při které se kovová měď převádí na oxid měďnatý, je doprovázena ve velké míře tvorbou tepla. Tato oxidační reakce, která se uskutečňuje v době, kdy proud plynu obsahujícího volný kyslík přijde do styku s redukováným akceptorem, probíhá velmi rychle a prochází vrstvou akceptoru s relativně ostře vymezeným reakčním čelem. Současně prochází vrstvou akceptoru teplotní špička více než 500 °C (550 až 600 °C v závislosti na obsahu mědi v akceptoru).

Ačkoli průměrná teplota vrstvy sotva stoupne vlivem této teplotní špičky, bylo v praxi zjištěno, že když spaliny jsou ve styku s redukováným akceptorem při teplotě 400 stupňů Celsia, může teplota vrstvy vzrůst o 10 až 30 °C, teploty 600 °C se tudíž vyskytují lokálně jako výsledek teplotní špičky procházející vrstvou.

Když se přidá amoniak ke spalinám pro redukci oxidů dusíku, pak částečně jako následek uvedené vysoké výchozí teploty při prvním přidávku po regeneraci akceptoru amoniak bude oxidovat a tak se vytvoří dostatečný oxid dusíku podle reakce:

Cu-katalyzátor



Tato zpětná reakce, která probíhá nad 500 stupňů Celsia a při které akceptor obsahující měď také působí jako katalyzátor, způsobuje, že průměrná konverze nepřekročí 70 %.

Zdálo by se, že jednoduché odstranění tohoto problému je zřejmé.

Je třeba dbát na to, aby v počáteční fázi odsiřovacího postupu, když spaliny, které se mají zpracovat, jsou ve styku s redukováným katalyzátorem, nebyl přítomen žádný amoniak v těchto plynech nebo aby nebyl do těchto plynů přidán. Z tohoto hlediska by mělo však být na paměti, že první množství spalin, které prošly vrstvou akceptoru, budou opravdu prosty oxidů síry, ale stále budou obsahovat oxidy dusíku. Vezme-li se v úvahu množství oxidů dusíku takto prošlých naskrz, pak může být počítána průměrná konverze až 90 %.

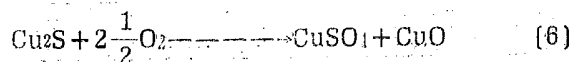
Způsob podle tohoto vynálezu, při kterém

se jak regenerační plyn obsahující sirovodík, tak oddělené oxidační zpracování regenerovaného akceptoru používají, eliminuje různé nevýhody způsobu již navrhovaného. Ačkoli výše uvedená relativně ostře vymezená reakční fronta (reakční čelo) způsobená oxidací akceptoru prochází vrstvou rychle, v praxi je zjištěno, že zpočátku také proklouzne určité množství oxidu siřičitého vrstvou nejdříve, když zredukovaný akceptor znovu přijde do styku s proudem plynu, který se má upravit, který obsahuje volný kyslík kromě oxidů dusíku a oxidů síry. Kovová měď musí být nejdříve zoxidována na oxid měďnatý předtím, než akceptor váže oxidy síry jako síran.

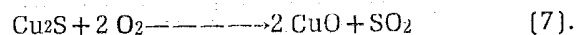
Navzdory té skutečnosti, že spaliny obsahují dostatečné množství kyslíku pro úplnou oxidaci mědi na oxid měďnatý, je přesto nedostatek oxidu měďnatého po určitou krátkou dobu. Při použití separátního oxidačního stupně s plynem obsahujícím kyslík jiným, než je proud plynu, který se má zpracovat, se tato nevýhoda odstraní.

Při použití redukčního plynu, který také obsahuje malé množství sirovodíku, část vrstvy akceptoru je v sulfidické formě po regeneraci. Z tohoto hlediska je třeba mít na paměti, že jestliže se uvedená regenerace uskutečňuje protiproudě ve vztahu k proudem plynu, který se má zpracovat, je tato část vrstvy akceptoru, která je v sulfidické formě, přesně na opačné straně k části, kde se spaliny, které se mají zpracovat, zavádějí.

Během oxidačního zpracování se uvedený sulfid mědi, který je přítomen, zčásti převede na oxid měďnatý a zčásti na síran měďnatý, podle souhrnné reakční rovnice



Ačkoli je reakce chemicky v souladu s teorií, experimenty ukazují, že se asi polovina síry vázané jako sulfid uvolní jako oxid siřičitý během předoxidace podle reakční rovnice



To, co bylo výše uvedeno, by mělo být vysvětleno pomocí reakční kinetiky.

Nyní, když se oxidační stupeň provádí s plynem obsahujícím volný kyslík, který se zavádí protiproudě ve vztahu k regeneračnímu plynu, uvolněný oxid siřičitý se odstraní z reaktoru a zvýší problém znečištění vzduchu. Jinými slovy to má za následek snížení průměrné účinnosti postupu odstraňování oxidu siřičitého. Oxidační plyn musí být tedy přiváděn souprůdně ve vztahu k redukčnímu plynu obsahujícímu sirovodík. V tomto případě je uvolněný SO_2 ve skutečnosti znovu vázán jako síran, dále ve směru proudu v reaktoru již vytvořeným CuO .

Aby se předešlo tomu, že část vrstvy akceptoru, která nejdříve přijde do styku s

průmyslovými spaliny, které se mají vyčistit, ke kterým byl přidán NH_3 , je přehřáta následkem oxidačního stupně, jak redukční, tak oxidační plyn se přivádějí souproudě ve vztahu k průmyslovým spalinám, které se mají zpracovat.

Jak bylo vysvětleno, přílišná teplota vrstvy akceptoru má nepříznivý účinek na konverzi NO_x (vzorcem NO_x je míněn jak NO , tak NO_2 buď společně, nebo každý zvlášť) jako následek tvorby oxidu dusnatého NO z amoniaku NH_3 . Protože uvedená teplota vrstvy akceptoru je také závislá na obsahu kovu v užitém akceptoru, užije se výhodně akceptor v zóně tak, že v té části uvedené zóny, která nejdříve přijde do styku s redukčním plynem a pak s oxidačním plynem, je obsah kovu v akceptoru nižší, než obsah kovu v akceptoru v té části zóny, která přijde do styku s uvedenými plyny později.

Hmotnostní obsah kovu v první části této zóny výhodně leží mezi 1 až 5 %, vztaženo na akceptor, a v druhé části mezi 4 až 15 %, také vztaženo na akceptor.

Ta část zóny akceptoru, která má nižší obsah kovu, není výhodně větší než 45 % celkové zóny a tvoří výhodněji 20 až 40 % této zóny.

Ačkoli způsob tohoto vynálezu je v principu vhodný pro jakýkoli kov schopný vázat oxidy síry, jako síran v přítomnosti kyslíku, kterýžto síran může být regenerován pomocí redukčního plynu, přičemž uvedený kov by měl mít katalytickou účinnost pro redukci NO_x na dusík v přítomnosti amoniaku, bude tento postup dále probírán s odkazem na akceptory obsahující měď. Jiné vhodné kovy, které mohou být zvoleny, jsou kovy zmíněné v článku v Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop. svazek 10, č. 3, 1971, str. 384 až 389, nazvaném Výběr oxidů kovu pro odstraňování SO_2 ze spalin.

Velká výhoda akceptorů zejména obsahujících měď je v tom, že po zanesení oxidy síry při tvorbě síranu měďnatého mohou být regenerovány při těžce nebo prakticky těžce teplotě, jako je teplota, při které se uskutečňuje příjem. Provoz při příjmových a regeneračních teplotách, které se od sebe mírně liší, je nejen výhodný z hlediska tepelné ekonomie, ale má také velkou důležitost pro životnost akceptoru.

Pro ekonomicky vyrovnaný postup je nutné, aby použitý akceptor byl schopen několikatisícinásobné regenerace bez přílišné ztráty stability a aktivity. Není snadné dosáhnout takovéto dlouhé životnosti u akceptorů, které musí být zahřívány a/nebo chlazeny v relativně širokém teplotním rozmezí při každé regeneraci. Chemická a fyzikální stabilita akceptorů obsahujících kov a/nebo sloučeniny kovu může být ve skutečnosti značně narušena tímto druhem teplotních výkyvů.

Zčásti v závislosti na specifickém povrchu použitého materiálu může obsah kovu v akceptoru kolísat v širokých mezích. Hmot-

nostní obsah kovu je obvykle 1 až 15 %, vztaženo na konečný akceptor. Optimální výsledky se získají s akceptory, které obsahují 4 až 10 % mědi, přičemž, jak bylo uvedeno, množství 1 až 5 % mědi může být použito pro tu část vrstvy akceptoru, která má nižší obsah kovu.

Použitý nosný materiál je výhodně aktivovaný oxid hlinitý, jako je gama-oxid hlinitý, oxid hlinitý, jako je alfa-oxid hlinitý nebo směs gama-oxidu hlinitého a alfa-oxidu hlinitého, ačkoli v principu jsou vhodné všechny tuhé látky, které jsou teplotně odolné a zůstávají neovlivněny oxidy síry za obvyklých podmínek.

Odstraňování sloučenin síry, jako jsou oxidy síry za oxidačních podmínek, to jest v přítomnosti kyslíku, se výhodně provádí při teplotách 325 až 475 °C. Regenerace za redukčních podmínek se uskutečňuje v tomtež teplotním rozmezí. Příjem a regenerace se výhodně provádějí v uvedeném rozmezí při těžce nebo prakticky těžce teplotě.

Pro regeneraci akceptorů výše uvedeného typu se výhodně použije redukční plyn, jako je vodík nebo plyn obsahující vodík zředěný inertním plynem a/nebo vodní párou. Plyny obsahující uhlovodíky jako jsou výchozí plyny z katalytického reforméru jsou také vhodné pro regeneraci zanesených katalyzátorů oxidy síry. Vhodnými plyny obsahujícími vodík mohou být plyny získané parciální oxidací nebo parním reformováním uhlovodíků.

Přídavek inertního plynu a/nebo vodní páry k redukčnímu plynu má dvojí účel. Za prvé regenerace zaneseného akceptoru s tvorbou oxidu siřičitého je exotermní reakcí. Navíc je třeba mít na paměti, že nepřeměněný oxid měďnatý se zredukuje na kovový prvek, a to má přídavný tepelný účinek. Zředění například vodní párou zajišťuje, že toto uvolněné teplo se odstraňuje. Za druhé toto zředění působí, že koncentrace redukčního plynu, zejména vodíku, zůstává nízká, což je výhodné pro způsob tohoto vynálezu, protože další čištění inertním plynem, jako je vodní pára, pak zabere méně času.

Plyny obsahující vodík a oxid uhelnatý zředěné párou mohou být získány jednoduchým způsobem parním reformováním zemního plynu, methanu a/nebo jejich nižších homologů. Také může být velmi vhodně použit těžký benzín. Směs získaná parním reformováním přes katalyzátor obsahuje objemově asi 35 až 40 procent vodní páry. Může být přidáno více páry k této směsi obsahující páru, až do obsahu páry 60 až 95 %.

Parní reformování se může také provádět takovým způsobem, že se získá směs plynů, která obsahuje požadované množství páry. Redukční plyn obsahující vodík získaný reformováním párou se přímo zavádí do akceptorové vrstvy, která se má regenerovat.

Když se použije reaktor „rovnoběžného průchodu“, jsou použité rychlosti plynů ta-

kové, že lineární rychlost plynu v plynových kanálech

kanálích je mezi 2 až 25 m/s. Když se použije stabilní akceptorové vrstvy, je prostorová rychlost 1000 až 10 000 objemů/objem akceptoru za hodinu a výhodně 2000 až 5000 objemů/objem akceptoru za hodinu.

Pro redukci oxidů dusíku se do plynu, který má být zpracován, přivádí amoniak o 1 až 3násobném množství, než je požadované stechiometrické množství. Toto množství je výhodně 1,1 až 2 násobné, než je požadované množství.

Podle způsobu tohoto vynálezu se může dosáhnout prakticky úplné redukce oxidů dusíku. Amoniak se obvykle nezjistí v upravených spalínách, ani když se ho přidá značný přebytek vzhledem k stechiometrickému množství.

Místo plynného amoniaku je také možné přidat prekursor amoniaku, jako je vodný roztok amoniaku nebo roztok uhličitanu amonného, močovina, hydrazin, ethylendiamin nebo hexamethylendiamin.

Způsob podle vynálezu bude dále popsán s odkazem na příklady 1 až 4.

Příklad 1

(Srovnávací příklad)

Elektrárna s kapacitou 125 MW je otápěna uhlím obsahujícím 3,5 % síry s přebytkem přívodu vzduchu 5 až 10 %. Elektrárna produkuje spaliny v množství 375 000 Nm³/h, které objemově obsahují 0,26 % oxidu siřičitého (SO₂) a hmotnostně obsahují 0,05 % oxidů dusíku (NO_x).

Pro odstranění SO₂ se uvedené spaliny zpracují v odsiřovacím zařízení spalín, které má dva reaktory, které jsou střídavě v příjmové fázi a v regenerační fázi. Reaktory jsou typu „rovnoběžného průchodu“ a mají akceptorovou vrstvu takové délky, že se dosáhne odstranění oxidu siřičitého z 90 % při zvolené hodinové prostorové rychlosti plynu kolem 2 000 Nm³/m³h.

Jako akceptor pro oxid siřičitý je použit akceptor na principu oxidu hlinitého, který obsahuje měď jako aktivní kov. Spaliny procházejí jedním reaktorem až do té doby, kdy už není déle možné udržet odstranění oxidu siřičitého na účinnosti 90 %, poněvadž stále větší množství oxidu siřičitého proniká upravenými spalínami.

Spaliny se pak zavádějí do druhého reaktoru za stejných podmínek, zatímco síranem zanesený akceptor v prvním reaktoru se regeneruje. Použitý regenerační plyn je redukční plyn, který objemově obsahuje asi 20 procent redukčních složek (H₂, CO a/nebo CH₄), přičemž zbytek je vodní pára (45 %), dusík a oxid uhličitý, přičemž tento plyn je prost jakýchkoli sloučenin síry. Regenerace se provádí při přibližně stejné teplotě, při které se uskutečňuje příjem.

Aby se předešlo nebezpečí exploze, když

se přepíná z jedné fáze na druhou, reaktory se stále pročišťují vodní párou předtím, když se zavádějí buď spaliny, nebo regenerační plyn do kteréhokoli z reaktorů.

Když se použije akceptor obsahující 5,5 procent mědi ve vrstvě akceptoru o délce 7 metrů při teplotě 420 °C, pak spaliny z výše uvedené elektrárny procházejí v uvedeném množství prvním reaktorem po dobu 80 minut. Pak účinnost odstraňování SO₂ klesne pod požadovaných 90 % a postup se přepne do druhého stejného reaktoru. Síranem zanesený akceptor v prvním reaktoru se redukuje (po pročištění párou) po dobu 70 minut 15 200 Nm³/h redukčního plynu, který se přivádí do reaktoru asi při 420 °C protiproudě ve vztahu ke směru proudění spalín. (Vztaženo na kontinuální odběr pro celou periodu cyklu 80 minut by spotřeba regeneračního plynu byla 13 300 Nm³/h.)

Množství plynu a trvání přívodu jsou voleny tak, že po dokončení regenerace není asi 15 % akceptorové vrstvy ještě zregenerováno, takže akceptor, který je tam přítomen, je stále v síranové formě. Protože se regenerační plyn přivádí do reaktoru protiproudě, uvedená nezregenerovaná část vrstvy je umístěna na vstupní straně spalín do reaktoru.

Aby se nyní také odstranily oxidy dusíku ze spalín, konverzí na dusík, přidává se do spalín amoniak (NH₃), když se spaliny znovu přivádějí do prvního reaktoru po regeneraci, když účinnost odstraňování oxidu siřičitého v druhém reaktoru poklesla pod 90 %. Množství přidávaného amoniaku je zvoleno tak, že poměr NH₃/NO_x ve spalínách je 1,1. Při tomto poměru se dosáhne asi 90% konverze NO_x. Střídavým provozem těchto dvou reaktorů za vymezených podmínek příjmu a regenerace s kontinuálním přidáváním amoniaku v uvedeném poměru se dosáhne 90% současného odstraňování oxidů dusíku a oxidů síry.

Příklad 2

(Srovnávací příklad)

Při použití regeneračního plynu, který obsahuje sirovodík — přičemž ostatní složky plynu dále zůstávají stejné — se spaliny z elektrárny popsané v příkladu 1 oprošťují od oxidu siřičitého a oxidů dusíku ve stejném zařízení s dvěma reaktory uvedeného typu. Zařízení je adaptováno, pokud jde o délku vrstvy akceptoru a použitého akceptoru. Vrstva akceptoru v obou reaktorech je rozdělena na část s akceptorem obsahujícím jen 2,3 % mědi (2 m) a část obsahující akceptor s 5,5 % mědi (7 metrů). Část vrstvy s akceptorem, který má nižší obsah mědi, je nejbližší ke vstupu regeneračního plynu.

Nyní, když se zanesený akceptor regeneruje redukčním plynem obsahujícím sirovodík, který se přivádí protiproudě, působí

první část vrstvy o délce 2 metrů jako akceptorová vrstva pro sirovodík a regenerovaná vrstva se sulfiduje na vrstvu obsahující sirník mědný Cu_2S .

Když se po regeneraci přivádějí znovu spaliny do reaktoru protiproudě ve vztahu k regeneračnímu plynu, je zjištěno, že na začátku příjmové fáze se sulfid mědný oxiduje oxid mědnatý CuO a síran mědnatý CuSO_4 a asi 50 procent síry, která je absorbována jako sulfid, se nyní uvolňuje jako oxid siřičitý a vypouští se z reaktoru s již upravenými spalinami. Aby se udržela účinnost odstraňování oxidu siřičitého v průměru na 90 % s větší délkou vrstvy ve srovnání s příkladem 1 a za podmínek, které byly uvedeny, měla by být příjmová doba snížena z 80 na 65 minut. Pak se musí uskutečnit regenerace častěji a regenerace zaneseného akceptoru se musí provádět rychleji.

Pro tento účel se požaduje množství 19 200 Nm^3/h redukčního plynu (objemově s 0,75 % sirovodíku) po dobu 55 minut nebo množství 16 250 Nm^3/h , vztaženo na kontinuální odběr po dobu cyklu 65 minut, což je více, než je požadováno v příkladu 1. Když se přivádí amoniak v poměru 1,1 k oxidům dusíku, dosáhne se odstranění oxidů dusíku ve výši 90 procent.

Příklad 3

Opakuje se postup z příkladu 2, ale nyní s odděleným oxidačním stupněm mezi regenerací a příjmem a část vrstvy akceptoru obsahující akceptor s 5,5 % mědi je zkrácena ze 7 na 6 metrů.

Aby se plně oxidoval akceptor, který obsahuje kovovou měď po regeneraci, při kteréžto oxidaci se vytvoří oxid mědnatý, přivádí se množství 40 000 Nm^3/h horkého vzduchu o teplotě 400 °C do reaktoru 10 minut před znovuzahájením příjmu. Uvedený horký vzduch se zavádí souproudě ve vztahu k regeneračnímu plynu, který obsahuje sirovodík. Vlastní výhoda spočívá v tom, že oxid siřičitý uvolněný v tomto předoxidačním stupni oxidací sulfidu mědi, jak je popsáno v příkladu 2, se nyní váže jako síran dále ve směru proudu v reaktoru akceptorem již oxidovaným, takže v této době se nevypouští žádný oxid siřičitý z reaktoru.

Další význam je v tom, že při použití předoxidačního stupně je dostatečně oxidovaný akceptor již přítomen pro katalytickou konverzi NO_x na dusík, takže žádná část vrstvy nemusí být ponechána nezregenerována jako v příkladu 2, s tím výsledkem, že část vrstvy obsahující akceptor s vysokým obsahem mědi může být zkrácena na 6 metrů, jak bylo výše uvedeno.

Vzhledem k předoxidaci akceptoru obsahujícího měď se však teplota vrstvy akceptoru na přívodní straně spalin stane tak vysokou, že není žádoucí vstříkovat amoniak

přímo od startu příjmu, ale počkat několik minut před novým přidáváním amoniaku ke spalinám. Následkem toho se však nedosáhne 90% konverze oxidů dusíku. Příjem se může nyní uskutečňovat po dobu 100 minut předtím — po pročištění — než se katalyzátor musí regenerovat po dobu 80 minut 15 600 Nm^3/h regeneračního plynu s objemově 0,75 % sirovodíku (ekvivalent ke kontinuálnímu odběru 12 500 Nm^3/h pro celou periodu cyklu 100 minut). Pak se opakuje předoxidační stupeň, jak bylo popsáno.

Příklad 4

Opakuje se postup z příkladu 3, ale nyní se všemi plyny přiváděnými souproudě ve vztahu ke spalinám. Část vrstvy s akceptorem, který má nižší obsah mědi, je nyní ovšem na přívodní straně spalin.

Protože teplotní špička vyvolaná předoxidací je nyní přemístěna ve směru proudu a na přívodní straně spalin je přítomen již oxid mědnatý vlivem předoxidace, může se nyní zahájit odstraňování oxidů dusíku pomocí přidavku amoniaku bezprostředně na začátku příjmové fáze.

Dále není nutné oxidovat celou vrstvu akceptoru v předoxidačním stupni, protože oxidace se dokončí normálně po zahájení příjmové fáze volným kyslíkem přítomným ve spalinách. Ve srovnání s příkladem 3 se předoxidační doba tímto zkrátí na 5 minut. Když přidavek amoniaku zůstává nezměněn, získá se více než 90% odstranění oxidů dusíku.

Předcházející úpravy mají menší efekt na odstraňování oxidu siřičitého a pro 90% odstraňování je příjmová fáze přípustná po dobu 100 minut. Regenerace se uskutečňuje po dobu 85 minut se 14 700 Nm^3/h redukčního plynu obsahujícího sirovodík (ekvivalent ke kontinuálnímu odběru 12 500 Nm^3/h redukčního plynu pro celou dobu cyklu 100 minut).

Příklad 5

Výhodné provedení v paralelním proudění podle příkladu 4 může být také použito takovým způsobem, že speciální zóna obsahující akceptor s nižším obsahem mědi, sloužící k absorpci sirovodíku přítomného v regeneračním plynu, není dále výslovně požadována. Aby se předešlo vysokoteplotním špičkám během předoxidace, měl by se použít předoxidační plyn o relativně nízké teplotě.

Tento způsob byl prováděn v reaktoru stejného typu, jaký byl výše popsán, ale byl použit pouze akceptor s 5,5 % mědi ve vrstvě o délce 6 metrů. V příjmové době 80 minut bylo dosaženo 90% odstranění oxidu siřičitého.

Po pročištění vrstvy vodní párou byl akceptor regenerován po dobu 65 minut souproudě 16 400 Nm^3/h redukčního plynu obsahujícího objemově 0,75 % sirovodíku (ek-

vivalent ke kontinuálnímu odběru 13 300 Nm³/h pro celou dobu cyklu 80 minut). Po novém vyčištění vrstvy byl akceptor před-oxidován po dobu 5 minut 40 000 Nm³/h nepřehřátého vzduchu (teplota 20 °C), načež byl reaktor znovu připraven pro další příj-

movou fází. Amoniak byl přidáván ke spalínám po celou příjmovou fází a bylo získáno 90% odstranění oxidů dusíku.

Výsledky a podmínky postupu z příkladů 1 až 5 jsou shrnuty v následující tabulce.

Tabulka

č.	příj- mová doba (min.)	délka vrstvy akceptoru (m)		redukční plyn (Nm ³ /h) 5)		
		2,3 % Cu	5,5 % Cu	dis- konti- nuálně	konti- nuálně	Objemový obsah H ₂ S (%)
1	80	—	7	15 200	13 300	—
2	65	2	7	19 200	16 250	0,75
3	100	2	6	15 600	12 500	0,75
4	100	2	6	14 700	12 500	0,75
5	80	—	6	16 400	13 300	0,75

5)

Redukční plyn:

zde je specifikována jak rychlost plynu na diskontinuální bázi vztažená k regenerační době, jak je uvedeno v pátém sloupci, tak na kontinuální bázi, vztažena k příjmové době (periodě cyklu) uvedené v prvním sloupci.

pokračování tabulky

č.	směr proudění redukčního plynu 1)		regenerační doba a procentický 4) obsah	
	souproudně	protiproudně	(min.)	část nezre- generované vrstvy
1		+	70	15 %
2		+	55	15 %
3		+	80	0 %
4	+		85	0 %
5	+		65	0 %

1) Směr proudění je vztažen ke směru proudění spalín přiváděných do reaktoru.

4) Regenerační procentáž: Zde je specifikována ta část vrstvy akceptoru, která je úmyslně neregenerována, a procentáž je tudíž o 100 % menší než uvedená hodnota.

pokračování tabulky

č.	oxidační plyn 2)		směr proudění oxidačního plynu 1)		přídavek amoniaku 3)	
	(Nm ³ /h)	doba (min)	sou- proudně	proti- proudně	bezpro- středně	po startu
1	—				+	
2	—				+	
3	40 000	10		+		+
4	40 000	5	+		+	
5	40 000	5	+		+	

1) Směr proudění je vztažen ke směru proudění spalín přiváděných do reaktoru.

2) Týká se přívodu separátního oxidačního plynu po regeneraci, ale před přívodem spa-
lín.

3) Přidáno v takovém množství, že poměr NH₃/NO ve spalínách, které se mají zpracovat, je asi 1,1.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob současného odstraňování oxidů dusíku a oxidů síry z proudu plynu, který obsahuje volný kyslík kromě uvedených oxidů, za použití akceptoru, obsahujícího kov, pro příjem oxidů síry za vzniku síranu kovu a přídavku amoniaku nebo prekursoru amoniaku k proudu plynu pro redukci oxidů dusíku na dusík, při kterém se akceptor zanesený síranem kovu pravidelně redukuje pomocí redukčního plynu, načež se regenerovaný akceptor znovu použije pro současné odstraňování oxidů dusíku a oxidů síry, vyznačený tím, že akceptor zanesený síranem kovu se regeneruje redukčním plynem, který také obsahuje omezené množství sirovodíku, načež se regenerovaný akceptor předtím, než se znovu použije, podrobí separátnímu oxidačnímu zpracování přívodem plynu, obsahujícího volný kyslík, přičemž tento plyn je jiný než proud plynu, který se má zpracovat, a plyn obsahující volný kyslík se přivádí souproutně ve vztahu k redukčnímu plynu.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že redukční plyn obsahující sirovodík a oxidační plyn obsahující volný kyslík se přivádějí do akceptoru souproutně ve vztahu k proudu plynu, který se má zpracovat.

3. Způsob podle bodu 1 nebo 2, vyznačený tím, že redukční plyn obsahující sirovodík obsahuje sirovodík v objemovém množství nepřevyšujícím 5 procent, s výhodou v objemovém množství 0,05 až 2,75 procent.

4. Způsob podle kteréhokoliv z bodů 1 až 3, vyznačený tím, že akceptor se použije v zóně tak, že ta část zóny, která první přijde do styku s redukčním plynem a pak s oxidačním plynem, má obsah kovu v akceptoru nižší, než je obsah kovu v té části zóny, která přijde do styku s uvedenými plyny později.

5. Způsob podle bodu 4, vyznačený tím, že hmotnostní obsah kovu v první části zóny leží mezi 1 až 5 %, vztaženo na hmotnost a v druhé části je mezi 4 až 10 %, také vztaženo na hmotnost akceptoru.

6. Způsob podle bodu 4 nebo 5, vyznačený tím, že část zóny, kde má akceptor nižší obsah kovu, zabírá nejvýše 45 % celkové zóny, s výhodou 25 až 40 % zóny.

7. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačený tím, že se pro separátní oxidační zpracování použije nepředehřátý vzduch nebo vzduch, který má teplotu nižší, než je teplota vrstvy akceptoru.