



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

262483

(11) (B1)

(22) Přihlášeno 18 05 87

(21) PV 3578-87.D

(51) Int. Cl.⁴

C 01 B 21/40

(40) Zveřejněno 16 08 88

(45) Vydáno 14 07 89

(75)

Autor vynálezu

JAROŠ STANISLAV ing., LOVOSICE, ZDVOŘÁK JAROSLAV, NOVÉ KOPISTY,
MELICHAR BRUNO, ČEJKA JIŘÍ, LOVOSICE

(54) **Způsob aktivace katalyzátoru pro zneškodňování koncových plynů
z výroby kyseliny dusičné**

Aktivace katalyzátoru při používání paliv s obsahem uhlovodíků se provádí řízeným oxidačním procesem, při kterém je teplota spalin za katalyzátorem aspoň 600 °C a obsah kyslíku v plynech před reaktorem přesahuje aspoň o 0,2 procenta obj. jeho obsah potřebný pro spálení hořlavých složek paliva, ale nedosahuje koncentraci v bodě splynutí mezi výbušností. Aktivace se provádí v průběhu chodu výroby, zahrnujícím rovněž najetí reaktoru a provoz před odstavením výroby. Dočasný chod reaktoru v oxidačním procesu se s výhodou provozuje pro všechna paliva s cílem kontroly a stanovení nejnižšího potřebného nadbytku paliva pro redukční proces.

Vynález řeší obnovení a zachování vysoké účinnosti katalyzátoru pro zneškodňování koncových plynů.

Jedním ze způsobů zneškodňování koncových plynů z výroby kyseliny dusičné je katalytická redukce oxidů dusíku na dusík pomocí paliv. Chod katalytického reaktoru je veden v redukčním procesu s nadbytkem paliva proti teoreticky potřebnému množství pro odstranění volného kyslíku a pro redukci oxidů dusíku. Nadbytek paliva je obvykle 10 až 20 procent a při použití metanu činí koeficient nadbytku paliva 1,24 až 1,32, katalyzátor postupně ztrácí účinnost a po ročním provozu vyžaduje výměnu za nový (Atroščenko V. I., Kargin S. I., *technologie azotnoj kyseloty*, 1970, str. 190, 209). Nejčastěji jsou používána paliva obsahující uhlovodíky, například zemní plyn, svítiplyn a odplyny z organických výroben. Jejich nevýhodou je vznik oxidu uhelnatého a uhlíku při oxidaci za nedostatku kyslíku (Nitrogen No 84, July/August, 1973, str. 31). Z hlediska spalování paliva probíhá tento proces při katalytickém zneškodňování koncových plynů. Uhlík se usazuje na katalyzátoru a snižuje jeho aktivitu. Zvyšování nadbytku paliva pro obnovení aktivity zvyšuje usazování uhlíku a dále snižuje aktivitu katalyzátoru. Při vystavení katalyzátoru znečištěného uhlíkem vysoké koncentraci kyslíku, jako je tomu při odstavení výroby, může uhlík reagovat s kyslíkem a způsobit přehřátí katalyzátoru a roztavení nosiče (Butler P., Mc Lain L., *Process engineering*, April 1973, str. 84). Přes tyto nedostatky jsou paliva s obsahem uhlovodíků dále používána s ohledem na jejich dostupnost, a chod reaktoru je trvale veden v redukčním procesu.

Snižování aktivity katalyzátoru, projevující se zvýšeným nadbytkem paliva a výkyvy v účinnosti redukce oxidů dusíku, bylo pozorováno i při používání svítiplynu, který jako hořlavé složky obsahuje vodík, oxid uhelnatý a metan. Provozními zkouškami jsme prokázali, že obnovení aktivity katalyzátoru se dosáhne krátkodobým chodem katalytického reaktoru v řízeném oxidačním procesu při chodu výroby a bez přerušení přívodu paliva.

Způsobem dle vynálezu se aktivace katalyzátoru pro zneškodňování koncových plynů z výroby kyseliny dusičné při používání plynných paliv s obsahem uhlovodíků provádí chodem katalytického reaktoru v oxidačním procesu, při kterém průtok paliva poskytuje teplotu spalin aspoň 600 °C a obsah volného kyslíku převyšuje potřebnou koncentraci pro spálení hořlavých složek paliva aspoň o 0,2 procenta obj., nedosahuje však koncentrace kyslíku v bodě splnutí mezi výbušnosti pro dané palivo. Omezení horní hranice obsahu kyslíku vylučuje možnost vzplnutí paliva a poskytuje možnost průběhu řízeného oxidačního procesu. S ohledem na rovnoměrný chod zařízení pro využití energie spalin jako při redukčním procesu. Oxidační proces trvá aspoň 5 minut a dosažení oxidačního procesu a aktivace katalyzátoru se potvrzuje změnou průtoku paliva, které odpovídá změna teploty spalin 20 až 50 °C. Aktivace katalyzátoru se provádí v průběhu chodu výroby při nadměrném nadbytku paliva pro redukční proces, s výhodou při koeficientu nadbytku paliva nepřevyšujícím jeho hodnotu na novém nebo aktivovaném katalyzátoru o 0,5 až 0,1, při nedosahování žádané účinnosti i při nadměrném nadbytku paliva, v počátečním chodu výroby najetím reaktoru na oxidační proces s převedením na redukční a před odstavením výroby, které se provede po převedení reaktoru na oxidační proces.

Oxidační chod katalytického reaktoru způsobem dle vynálezu je výhodné provádět i při používání všech druhů paliv pro kontrolu a řízení průtoku paliva v minimálním potřebném nadbytku, zvláště při změnách množství a složení koncových plynů a při změnách složení paliva.

Přínosem způsobu dle vynálezu proti chodu v trvalém redukčním procesu je snížení spotřeby paliva, vyšší účinnost redukce a vyloučení možnosti poškození katalyzátoru, což se projevuje v jeho delší životnosti.

Kladný účinek potvrzuje uvedený příklad provedení, který však neomezuje podmínky využití způsobu dle vynálezu.

P ř í k l a d

Na středotlaké výrobě kyseliny dusičné se ke katalytickému zneškodňování koncových plynů používá svítíplyn, obsahující hořlavé složky vodík, oxid uhelnatý a v průměru 20 procent obj. metanu. Směs koncových plynů s palivem o teplotě 400 až 420 °C vstupuje do katalytického reaktoru a teplota spalin na výstupu z reaktoru je 740 až 780 °C. Obsah volného kyslíku je řízen tak, aby současně s oxidy dusíku poskytl při dostatečném množství paliva žádanou teplotu spalin. Po dosažení této teploty je průtok svítíplynu zvýšen na hodnotu, při které je dosaženo žádané účinnosti redukce, odpovídající obsahu oxidů dusíku ve spalinách nejvýše 0,02 procenta obj. a při nedosažení této účinnosti odpovídá průtok paliva žádané teplotě a nejvýše dosažitelné účinnosti redukce. Provoz s trvalým redukčním procesem vyžadoval nadměrný nadbytek paliva a vykazoval výkyvy v účinnosti redukce. Aktivace katalyzátoru se s ohledem na rovnoměrný provoz plynové turbíny provádí zvýšením obsahu kyslíku nad jeho koncentraci při redukčním procesu a současnou regulací průtoku paliva pro udržení stejné teploty spalin jako při redukčním procesu. Při oxidačním procesu probíhá spalování paliva s nadbytkem kyslíku, a proto je spotřeba paliva nižší, než při redukčním procesu. Převedení na redukční proces se provádí snížením obsahu volného kyslíku na hodnotu jako při redukčním procesu a zvýšením průtoku paliva na hodnotu, poskytující žádanou účinnost redukce.

Účinek aktivace je patrný z tabulky, uvádějící výsledky první aktivace a aktivace po zavedení. Složení paliva odpovídá spotřeba kyslíku ve výši 70,5 N m³ na 100 N m³ svítíplynu, podíl oxidu dusičitého v celkovém obsahu oxidů dusíku je 0,5. Koefficient nadbytku paliva je poměr skutečné spotřeby k teoretické, koefficient nadbytku kyslíku je poměr jeho skutečného obsahu k potřebnému obsahu pro spálení daného množství paliva.

Uvedeným hodnotám odpovídá snížení měrné spotřeby paliva pro katalytické zneškodňování, vyjádřené jako rozdíl spotřeby před zavedením a průměrné spotřeby po zavedení, ve výši 17,6 N m³ svítíplynu na 1 t vyrobené HNO₃.

Průměrná účinnost redukce oxidů dusíku činila za období jednoho měsíce před zavedením 85 procent a po zavedení 96 procent.

Období	Koncový plyn			Svítíplyn N m ³ /t HNO ₃		Koefficient nadbytku	
	O ₂ % obj.	NO _x % obj.	N m ³ t HNO ₃	Teorie	Skutečnost	Paliva	Kyslíku
Před 1. akti- vací	2,35	0,5	3 243	125,4	158,0	1,26	
1. aktivace	3,5	0,4	3 442		136		1,36
po 1. aktivaci	2,35	0,5	3 243	125,4	139,6	1,11	
před další akti- vací	2,5	0,3	3 225	124,7	143,4	1,15	
aktivace	2,7	0,3	3 262		130		1,04
po aktivaci	2,5	0,3	3 225	124,7	137,4	1,10	
průměr před a po aktivaci	2,5	0,3	3 225	124,7	140,4	1,126	

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob aktivace katalyzátoru pro zneškodňování koncových plynů z výroby kyseliny dusičné vyznačený tím, že při používání plynných paliv s obsahem uhlovodíků se katalytický reaktor aspoň po dobu 5 minut provozuje v oxidačním procesu s průtokem paliva docilujícím teplotu spalin aspoň 600 °C, s výhodou stejnou jako při redukčním procesu, a obsahem kyslíku vyšším nejméně o 0,2 procenta obj. než obsah pro spálení hořlavých složek paliva, ale nižším než koncentrace kyslíku v bodě splnutí mezi výbušností.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že v oxidačním procesu se reaktor provozuje při nadměrném nadbytku paliva pro redukční proces, s výhodou při koeficientu nadbytku paliva převyšujícím jeho hodnotu na novém nebo aktivovaném katalyzátoru nejvýše o 0,05 až 0,1, po najetí výroby a před jejím odstavením, a pro stanovení nejnižšího nutného nadbytku paliva i při použití paliv bez obsahu uhlovodíků pro účely řízení chodu katalytického zneškodňování.