

Reaktor radialno-osiowy do prowadzenia procesu SCR-deNO_x lub deN₂O

Przedmiotem wynalazku jest reaktor selektywnej katalitycznej redukcji (SCR) tlenków azotu NO_x (deNO_x) lub rozkładu tlenku azotu(I) (deN₂O) o radialno-osiowej konfiguracji kosza katalitycznego zapewniającej przepływ strumienia gazu przez złożo katalizatora w kierunku osiowym i radialnym, mający zastosowanie w instalacjach kwasu azotowego, hydroksyloaminy oraz innych źródłach emisji gazów NO_x lub N₂O do atmosfery, a szczególnie w instalacjach kwasu azotowego.

15 STAN TECHNIKI

Gazy resztkowe pozostałe po procesie produkcji kwasu azotowego zawierają w swym składzie nieprzereagowane tlenki azotu NO i NO₂ (określane łącznie jako NO_x) oraz tlenek N₂O, których emisja podlega regulacjom prawnym (Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/EU z dnia 24.11.2010 r., Decyzja Rady UE 2017/1757 z dnia 17 lipca 2017 r.). Zgodnie z wytycznymi, zawartymi w dokumencie BAT, jedną z najlepszych dostępnych technik oczyszczania strumienia gazów resztkowych z tlenków NO_x jest metoda ich selektywnej katalitycznej redukcji z użyciem amoniaku. Proces jest prowadzony w specjalnie skonstruowanym do tego celu reaktorze (SCR), instalowanym na rurociągu gazów resztkowych przed lub za rozprężarką gazów resztkowych (w zależności od preferowanych warunków pracy katalizatora deNO_x).

Na efektywność oczyszczania gazów resztkowych z tlenków azotu w reaktorze SCR wpływa rodzaj i kształt zastosowanego katalizatora oraz konstrukcja kosza katalitycznego, służąca do podtrzymywania i stabilizacji warstwy katalizatora. Konstrukcja kosza katalitycznego determinuje sposób ułożenia złoża katalizatora w reaktorze oraz kierunek przepływu przez nie strumienia oczyszczanego gazu (geometrię przepływu gazu), co ma wpływ na wielkość spadków ciśnienia w reaktorze SCR i liniową prędkość przepływu gazu przez złożo. Opory przepływu gazów resztkowych są szczególnie istotne w przypadku realizacji procesu selektywnej katalitycznej redukcji przed rozprężarką gazów resztkowych, ponieważ przekładają się one na wielkość odzysku energii w rozprężarce i koszty operacyjne procesu SCR. Spadki ciśnienia w reaktorze SCR są proporcjonalne do kwadratu liniowej prędkości przepływu gazu przez złożo katalizatora. Liniowa prędkość przepływu gazu ma wpływ na szybkość reakcji katalitycznych biegnących w obszarze dyfuzyjnym, czyli na złożach uformowanych katalizatorów. Obniżając ją można zwiększyć efektywność procesu deNO_x lub deN₂O.

Rozwiązania koszy katalitycznych, najczęściej stosowane w praktyce przemysłowej, zapewniają przepływ strumienia oczyszczanego gazu przez złożo katalizatora w kierunku osiowym (preferowane rozwiązanie dla katalizatorów w formie monolitu), radialnym lub bocznym (preferowane rozwiązanie dla katalizatorów w formie drobnych kształtek). Najczęściej stosowanym rozwiązaniem w instalacjach kwasu azotowego jest reaktor radialny w przypadku stosowania katalizatora w formie drobnych kształtek i reaktor osiowy w przypadku stosowania katalizatora w formie monolitu.

Ze stanu techniki powszechnie znane jest rozwiązanie reaktora do prowadzenia procesów katalitycznych o przepływie osiowym (m.in. patent US 20140363359). Posiada on najprostszą konstrukcję i pozwala na wykorzystanie większej przestrzeni w jego wnętrzu na zainstalowanie warstwy katalizatora w porównaniu z innymi rozwiązaniami reaktorów SCR. Dodatkowo, zapewnia on łatwy załadunek i rozładunek katalizatora. Jego wadami są jednak wyższe opory i wyższa liniowa prędkość przepływu gazu przez złożo katalizatora w porównaniu z reaktorami, w których strumień oczyszczanego gazu przepływa przez złożo prostopadle do osi reaktora (przepływ radialny i lateralny).

Przekłada się to na niższy stopień przereagowania tlenków azotu w stosunku do reaktora radialnego i LFR.

Znane jest również rozwiązanie reaktora SCR z przepływem radialnym (m.in. zgłoszenie patentowe US 20140363359, patent US 11325069 B2). Reaktor radialny dobrze sprawdza się w instalacjach o dużym natężeniu przepływu gazu przez złożę katalizatora, w których wymagane jest oczyszczenie dużych ilości gazu w jednostce czasu, nie generując przy tym dużych spadków ciśnienia w reaktorze SCR. Przy tym samym objętościowym natężeniu przepływu gazu i dla tej samej objętości złoża katalizatora, opory przepływu w reaktorze radialnym będą niższe niż w reaktorze osiowym o co najmniej 40%. W przypadku reaktora o konstrukcji radialnej istotnym problemem jest osiadanie warstwy katalizatora, co przyczynia się do nierównomiernego rozkładu prędkości gazu na złożu oraz bocznikowania strumienia gazu. Konieczne jest więc w tym przypadku zainstalowanie litej pokrywy zabezpieczającej złożę przed bocznikowaniem strumienia gazu oraz zastosowanie nawet do 20% nadmiaru katalizatora w stosunku do ilości wymaganej dla uzyskania założonej konwersji tlenków azotu (kompensującej osiadanie złoża katalizatora). Konieczność zastosowania większej ilości katalizatora, pełniącej jedynie funkcję warstwy uszczelniającej, oraz związana z tym konieczność zastosowania reaktora o większych rozmiarach i ciężkiej litej pokrywy kosza zwiększa koszt technologii SCR. Skomplikowana konstrukcja kosza radialnego powoduje również trudności z serwisowaniem katalizatora. Problemem może być również utrudniony równomierny rozptyw gazu na warstwie katalizatora wzdłuż długości reaktora, ze względu na niewielkie opory przepływu gazu, który może skutkować nierównomierną eksploatacją warstwy katalizatora.

Z literatury patentowej znane są rozwiązania reaktorów, w których przepływ strumienia oczyszczanego gazu jest realizowany w kierunku radialnym i osiowym. Wiele proponowanych rozwiązań (EP 1515791 B1, EP 3873656 B1, EP1515791B1, US 2014/0363359 A1) polega na umieszczeniu w reaktorze SCR co najmniej dwóch złożów katalizatorów, przez które strumień gazu przepływa w różny sposób (w kierunku radialnym i osiowym). Złoża katalizatorów są rozmieszczone w pierścieniowych i cylindrycznych przegrodach współosiowo wzdłuż osi reaktora. Drogę przepływu gazu wyznaczają perforowane i lite ściany/przegrody kosza, rozmieszczone w taki sposób, aby strumień gazu najpierw przepływał przez pierwsze, a następnie drugie złożę katalizatora.

Umieszczenie w reaktorze dwóch złoż katalizatora/ katalizatorów, oddzielonych od siebie pustą przestrzenią wymaga zapewnienia większej przestrzeni wewnątrz reaktora, a co za tym idzie zastosowania reaktora o większych wymiarach. Wymaga to również zapewnienia większej przestrzeni do budowy reaktora SCR w ciągu technologicznym 5 instalacji.

Znane jest również rozwiązanie reaktora z przepływem osiowym i radialnym z pojedynczym złożem katalizatora lub dwoma złożami katalizatorów przylegającymi do siebie i rozdzielonymi perforowaną oraz litą przegrodą.

Zgłoszenie patentowe WO 01/23080 ujawnia rozwiązanie reaktora z przepływem 10 osiowym i promieniowym, z pojedynczym złożem katalizatora umieszczonym w przegrodzie pierścieniowej w kształcie cylindrycznym lub ściętego stożka, w którym przestrzeń pomiędzy zewnętrzną powierzchnią złoża katalizatora a wewnętrznymi ścianami reaktora jest wypełniona materiałem w formie kształtek, stawiającym mniejszy opór dla przepływu gazu w stosunku do złoża katalizatora. Oba złoża są od siebie 15 oddzielone perforowaną przegrodą, dzięki czemu strumień gazu przepływa przez złoż katalizatora w kierunku zarówno osiowym jak również radialnym.

Patent EP 3515586 B1 ujawnia rozwiązanie reaktora z przepływem osiowo- radialnym, w którym dwa złoża katalizatorów są od siebie rozdzielone perforowaną i litą przegrodą. Złoża obu katalizatorów są umieszczone w cylindrycznych przegrodach pierścieniowych 20 współosiowo wzdłuż średnicy reaktora. Boczne ściany koszy katalitycznych oraz zamykająca je od góry pokrywa są perforowane, natomiast dolne ściany koszy są nieprzepuszczalne dla gazu. Złoż pierwszego katalizatora umieszczone jest w zewnętrznej przegrodzie pierścieniowej oraz w górnej części wewnętrznej przegrody pierścieniowej. Złoż drugiego katalizatora kontaktuje się ze złożem pierwszego 25 katalizatora jedynie przez boczną perforowaną ścianę, natomiast nie ma z nim kontaktu w górnej części wewnętrznej przegrody pierścieniowej. Strumień oczyszczanego gazu przepływa przez pierwsze złoż katalizatora w kierunku osiowym i radialnym, natomiast przez drugie złoż katalizatora przepływa wyłącznie w kierunku radialnym. Następnie jest zbierany w centralnej rurze i kierowany do wylotu z reaktora. Górna warstwa 30 pierwszego złoża katalizatora pełni funkcję warstwy uszczelniającej, zapobiegającej bocznikowaniu strumienia gazu w górnej części kosza i jednocześnie bierze udział w

- procesie katalitycznym. Perforacje na rurze centralnej umożliwiają wlot gazu jedynie w kierunku promieniowym. Zastosowanie reaktora z mieszanym przepływem osiowym i radialnym, zgodnie z rozwiązaniem ujawnionym w patencie EP 3515586 B1, zapewnia lepsze zagospodarowanie przestrzeni wewnątrz reaktora i wykorzystanie zalet obu sposobów przepływu gazu przez złoża katalizatorów. Pierwsze złożo katalizatora (lub 5 część złoża katalizatora), zainstalowane w sposób zapewniający przynajmniej częściowy przepływ strumienia gazu w kierunku osiowym, pełni funkcję warstwy zabezpieczającej układ przed bocznikowaniem strumienia gazu, a jednocześnie biorącej udział w procesie katalitycznym. Możliwe jest w tym przypadku zastosowanie lżejszej perforowanej 10 pokrywy w górnej części złoża, która jest mniej kosztownym rozwiązaniem od litej pokrywy, osłaniającej złożo katalizatora w reaktorze radialnym, i stawia niższy opór dla przepływu gazu. Wewnątrz złożów katalizatorów tworzy się mieszany przepływ strumienia gazu, zawierający osiową i promieniową składową prędkości, zapewniający lepszą dystrybucję strumienia gazu w ich objętości.
- 15 Celem wynalazku jest zapewnienie niższej liniowej prędkości przepływu i niższych spadków ciśnienia gazu na złożu katalizatora oraz wyższej efektywności pracy katalizatora w porównaniu z aktualnie istniejącymi rozwiązaniami reaktorów radialnych i osiowych, poprzez zastosowanie reaktora selektywnej katalitycznej redukcji (SCR) z koszem katalitycznym wymuszającym radialny i osiowy przepływ strumienia gazu przez 20 pojedyncze złożo katalizatora.

UJAWNIEŃ WYNAŁAZKU

Przedmiotem wynalazku jest reaktor radialno-osiowy do prowadzenia procesu selektywnej katalitycznej redukcji NO_x (SCR-de NO_x) lub de N_2O , o konstrukcji zapewniającej przepływ strumienia gazu przez złożę katalizatora w kierunku osiowym i radialnym, stanowiący pionowy aparat z wlotem gazu w górnej i wylotem w dolnej części, który charakteryzuje się tym, że w jego wnętrzu zamocowany jest osiowo kosz katalityczny o kształcie otwartego od góry cylindrycznego naczynia z nieprzepuszczalną dla gazu (litą) zewnętrzną ścianą boczną zakończoną kołnierzem mocującym kosz do ściany reaktora i z nieprzepuszczalnym (litym) dnem, a wewnątrz kosza znajduje się wewnętrzna sekcja katalityczna zawierająca złożę katalizatora, ograniczona perforowaną ścianą boczną zamocowaną na litym dnie i górną perforowaną pokrywą, przy czym przestrzeń między litą a perforowaną boczną ścianą kosza jest otwarta u góry dla zapewnienia swobodnego napływu gazu na złożę w kierunku radialnym, zaś wewnątrz sekcji katalitycznej znajduje się umieszczona osiowo centralna rura o perforowanych ścianach, osadzona w otworze w dnie kosza katalitycznego i otwarta do wnętrza reaktora, przy czym katalizator wypełnia przestrzeń wokół i nad centralną rurą.

Korzystnie wysokość centralnej perforowanej rury mieści się w zakresie 70-90%, najkorzystniej 80% wysokości złoża katalizatora, dla zapewnienia optymalnego udziału przepływu osiowego w złożu.

Korzystnie średnica centralnej perforowanej rury stanowi 10-30% średnicy wewnętrznej sekcji katalitycznej.

Korzystnie średnica wewnętrznej sekcji katalitycznej ograniczona perforowaną ścianą boczną stanowi 75-90% średnicy zewnętrznej cylindrycznej sekcji kosza.

Pusta przestrzeń znajdująca się pomiędzy nieprzepuszczalną dla gazu zewnętrzną ścianą kosza katalitycznego a perforowaną ścianą cylindrycznej wewnętrznej sekcji kosza katalitycznego zapewnia napływ strumienia gazu na złożę w kierunku radialnym. Perforowana pokrywa kosza i warstwa katalizatora nad rurą centralną zapewniają napływ strumienia gazów w kierunku osiowym przez złożę katalizatora. Konstrukcja kosza zapewnia mieszany przepływ radialno – osiowy przez złożę katalizatora do rury centralnej, przez którą strumień gazu opuszcza reaktor SCR w kierunku osiowym.

Średnica otworów na wewnętrznej perforowanej ścianie kosza katalitycznego jest dobrana w taki sposób, aby zapewnić swobodny przepływ gazu a jednocześnie zabezpieczyć katalizator przed przesypywaniem lub porwaniem przez strumień gazu.

5 Korzystnie powierzchnia czynna perforowanej ściany bocznej jak również rury centralnej, rozumiana jako stosunek powierzchni otworów do całkowitej powierzchni perforowanej, stanowi 30-35% całkowitej powierzchni perforowanej.

Oryginalność rozwiązania wg wynalazku polega na połączeniu zalet konstrukcji radialnej i konstrukcji osiowej, jednocześnie eliminując wady stosowanych rozwiązań z przepływem wyłącznie radialnym i osiowym. Zastosowanie konstrukcji radialno-osiowej wg wynalazku pozwala na lepsze wykorzystanie przestrzeni wewnątrz reaktora SCR w porównaniu z przepływem wyłącznie radialnym oraz nie wymaga stosowania ciężkiej litej pokrywy kosza, generującej większe spadki ciśnienia gazu w porównaniu z perforowaną pokrywą wg wynalazku. Zastosowanie perforacji w górnej części centralnej rury zapewnia również niższe spadki ciśnienia gazu w porównaniu z rozwiązaniem według wynalazku EP 3515586 B1.

15 Nieoczekiwanie okazało się, że rozwiązanie według wynalazku zapewnia niższą liniową prędkość przepływu gazu przez złożo katalizatora i wpływa na poprawę dystrybucji gazu na złożo w porównaniu z reaktorami SCR z przepływem wyłącznie osiowym i radialnym, a jednocześnie zapewnia 2-3-krotnie niższe spadki ciśnienia gazu na złożo w porównaniu z reaktorem z przepływem radialnym. W przypadku instalacji kwasu azotowego powyższe korzyści przyczynią się do większej efektywności procesu katalitycznego, przy jednocześnie niższych spadkach ciśnienia gazu w reaktorze SCR, a co za tym idzie wyższym odzysku energii w rozprężarce gazów resztkowych.

25 Gazy resztkowe są wprowadzone do reaktora SCR przez wlot i są kierowane na złożo katalizatora w kierunku osiowym przez perforowaną pokrywę i radialnie przez perforowaną boczną ścianę kosza katalitycznego, przepływają przez złożo katalizatora w kierunku osiowym i radialnym do centralnej perforowanej rury i są przez nią kierowane w kierunku osiowym do wylotu z reaktora. Budowa kosza wg wynalazku umożliwi przepływ strumienia oczyszczanego gazu przez cylindryczne złożo katalizatora z taką samą prędkością zarówno poprzez perforowaną pokrywę jak również boczna

perforowaną ścianę kosza. Górna perforowana pokrywa zapobiega migracji warstwy katalizatora, spowodowanej strumieniem przepływającego gazu.

Wynalazek eliminuje wady konstrukcji koszy katalitycznych znanych z literatury patentowej i praktyki przemysłowej, dzięki zastosowaniu mieszanego przepływu gazu przez złoże katalizatora bez konieczności stosowania dodatkowych przegród ukierunkowujących strumień gazu wewnątrz kosza. Prosta konstrukcja wewnętrznej sekcji kosza podtrzymująca warstwę katalizatora z lżejszą perforowaną pokrywą i perforowaną rurą wewnętrzną o wysokości niższej niż złoże katalizatora zapewnia 3-krotnie mniejszą liniową prędkość przepływu gazu oraz 5-krotnie niższe opory przepływu gazu przez złoże katalizatora w porównaniu z koszem o konstrukcji osiowej. Dodatkowo, zapewnia 2-krotnie niższą liniową prędkość przepływu i 3-krotnie niższe spadki ciśnienia gazu na złożu w porównaniu z koszem katalitycznym o konstrukcji radialnej. Niższa liniowa prędkość przepływu gazu wpływa na wzrost efektywności pracy katalizatora. Zmniejszenie oporów przepływu gazu umożliwia większy odzysk energii w rozprężarce gazów resztkowych w instalacjach kwasu azotowego. Konstrukcja kosza katalitycznego zapewnia łatwiejszy załadunek katalizatora w porównaniu z koszem o przepływie radialnym i ułatwia jego serwisowanie.

Wynalazek będzie miał zastosowanie w instalacjach przemysłowych emitujących tlenki NO_x i ewentualnie N_2O w strumieniu gazów odlotowych, a zwłaszcza jako reaktor selektywnej katalitycznej redukcji tlenków azotu w strumieniu gazów resztkowych pozostałych po procesie produkcji kwasu azotowego. Możliwa jest również adaptacja konstrukcji kosza katalitycznego według wynalazku do istniejących reaktorów SCR z przepływem radialnym.

PRZYKŁAD WYKONANIA WYNALAZKU

Wynalazek jest przedstawiony w przykładzie wykonania na rysunku 1 pokazującym przekrój pionowy reaktora z koszem i złożem katalizatora.

Reaktor wg wynalazku ma kształt pionowego cylindrycznego aparatu z elipsoidalnymi dennicami na obu jego końcach. W dennicy górnej znajduje się wlot gazów resztkowych 2 a w dennicy dolnej wylot strumienia gazu poreakcyjnego 3. Wewnątrz reaktora 1 znajduje się umieszczony centralnie względem pionowej osi reaktora kosz katalityczny 6 o kształcie otwartego od góry cylindrycznego naczynia, którego górna krawędź jest połączona kołnierzem ze ścianą reaktora. We wnętrzu kosza 6 znajduje się wewnętrzna sekcja katalityczna 4 zawierająca złożę katalizatora, które wypełnia przestrzeń pomiędzy perforowaną ścianą boczną 9, perforowaną pokrywą 8 i pionową rurą centralną 5. Rura centralna 5 jest umieszczona osiowo wewnątrz sekcji katalitycznej i zapewnia napływ strumienia gazu w kierunku osiowym i mieszanym osiowo-radialnym. Rura centralna 5 jest zamocowana do otworu w dnie 12 kosza katalitycznego 6 i jest otwarta do dołu a zamknięta od góry, przy czym jej ściany są perforowane. Przestrzeń między perforowaną rurą centralną 5 a perforowanymi ścianami sekcji katalitycznej jest w całości wypełniona katalizatorem 4. Złożę katalizatora wypełnia również przestrzeń pomiędzy perforowaną pokrywą 8 i perforowaną rurą centralną 5. Cylindryczna przestrzeń 11 pomiędzy zewnętrzną litą ścianą kosza katalitycznego 6 i perforowaną wewnętrzną ścianą boczną 9 jest pusta zapewniając napływ strumienia gazu na złożę w kierunku radialnym 10.

PRZYKŁAD ZASTOSOWANIA WYNALAZKU

Kosz katalityczny według wynalazku zapewniający przepływ radialno-osiowy przez złożę katalizatora SCR-deNO_x przetestowano w pilotowym reaktorze SCR, stanowiącym jeden z węzłów pilotowej instalacji kwasu azotowego o maksymalnej zdolności produkcyjnej 2 t HNO₃/d. Parametry pracy reaktora SCR były następujące :

Nateżenie przepływu gazów resztkowych	150 Nm ³ /h
Temperatura	400°C
Ciśnienie	350 kPa
Stężenie NO _x w gazach resztkowych	700 ppm
5 Spadek ciśnienia gazu na złożu	0,028 kPa

Do strumienia gazów resztkowych wprowadzono amoniak w stosunku objętościowym NH₃/NO_x 1:1, aby osiągnąć maksymalny możliwy stopień redukcji NO_x. Zastosowano katalizator złożony z tlenku wanadu, żelaza i glinu, stanowiący rozwiązanie według

10 patentu nr PL 244075 B1. Zastosowanie kosza katalitycznego według wynalazku pozwoliło na uzyskanie min. 97% stopnia redukcji NO_x przy unosie NH₃ nie przekraczającym 2 ppm. Rozwiązanie według wynalazku porównano w zbliżonych warunkach procesu i stosując ten sam katalizator, z działaniem koszy katalitycznych o

15 przepływie wyłącznie osiowym i radialnym, instalowanych w tym samym reaktorze pilotowym. Stosując kosz katalityczny wymuszający osiowy przepływ strumienia gazów resztkowych przez złożo katalizatora uzyskano stopień redukcji NO_x niższy od

20 rozwiązania kosza katalitycznego według wynalazku o 28%, natomiast opory przepływu gazu były ok. 5-krotnie wyższe. Stosując kosz katalityczny wymuszający radialny przepływ strumienia gazów resztkowych przez złożo katalizatora uzyskano stopień

redukcji NO_x niższy od rozwiązania kosza katalitycznego według wynalazku o 20%, natomiast opory przepływu gazu były ok. 3-krotnie wyższe.

Rzecznik Patentowy

mgr inż. Aleksander Suszeł

p.o. Dyrektora Instytutu

dr inż. Cezary Możejki

Sieć Badawcza Łukasiewicz -
Instytut Nowych Syntez Chemicznych

al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 13A, 24-110 Puławy
NIP: 716-000-20-98, KRS nr 0000854745
Tel. centr.: 81 473 14 00