

(11) Patentų numeris: **6604** (51) Int. Cl. (2019.01): **B01D 53/00**

(21) Paraiškos numeris: **2018 517**

(22) Paraiškos padavimo data: **2018-04-30**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **2019-02-25**

(45) Patentų paskelbimo data: **2019-03-25**

(62) Paraiškos, iš kurios dokumentas išskirtas, numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: —

(85) Nacionalinio PCT lygio procedūros pradžios data: —

(30) Prioritetas: —

(72) Išradėjas:

Pranas BALTRĖNAS, LT
Davyd URBANAS, LT

(73) Patentų savininkas:

Vilniaus Gedimino technikos universitetas, Saulėtekio al. 11, 10223 Vilnius, LT

(74) Patentinis patikėtinis/atstovas:

**Gediminas PRANEVIČIUS, Advokatų profesinė bendrija IP FORMA, Užupio
g.30, LT-01203 Vilnius, LT**

(54) Pavadinimas:

**Išmetamų dujų katalitinio valymo nuo azoto oksidų ir anglies monoksido
įrenginys ir būdas**

(57) Referatas:

Išradimas priklauso išmetamų dujų katalitinio valymo įrenginiams ir būdams, konkrečiai, išmetamų dujų valymui nuo azoto oksidų NO_x ir anglies monoksido CO. Dujų valymo įrenginys sudarytas iš dviejų nuosekliai išdėstytų CO oksidacijos ir NO_x redukcijos katalizatorių, turinčių katalitinių grūdelių įkrovas, kurios išmetamų dujų valymo metu funkcionuoja kaip verdantis pseudosluoksnius, sudarytas dėl nukreipto recirkuliacinių dujų srauto poveikio katalitinei įkrovai. Pastoviam recirkuliacinių dujų srauto ir pagrindinio išmetamų dujų srauto tūrinių greičių būtinam santykiui išlaikyti, įrenginyje yra įrengti matavimo jutikliai ir papildomas blokas, skirtas recirkuliacinių srautų tūrinių greičių automatiniam valdymui. Katalitinių grūdelių medžiagos pagrindą sudaro keramzitas arba lavos akmuo, medžiaga padengta aktyviu pereinamųjų metalų oksidų (bimetalų arba polimetalų oksidų) sluoksniu. Veikiant papildomam recirkuliacinių dujų srautui, sukuriama judama katalizatorius, kuris suteikia gerą katalitinės medžiagos kontaktą su tiksliniais išmetamų dujų CO ir NO_x srauto komponentais, dėka ko vyksta efektyvi jų konversija iki anglies dioksido CO_2 ir molekulinio azoto N_2 .

IŠRADIMO SRITIS

Išradimas priklauso išmetamų dujų katalitinio valymo įrenginiams ir būdams, konkrečiai, išmetamų dujų valymui nuo azoto oksidų ir anglies monoksido, naudojant recirkuliacinius dujų srautus.

TECHNIKOS LYGIS

Katalitiniai dujų valymo nuo azoto oksidų (NO_x) ir anglies monoksido (CO) įrenginiai gali būti taikomi išmetimų valymui stambiose šiluminės energetikos objektuose, lokaliuose šildymo sistemose (krosnys, dujiniai ir kieto kuro katilai), o taip pat pramonės objektuose (chemijos, naftos perdirbimo, metalų gamybos pramonėse).

Selektyvus katalitinės konversijos metodas yra efektyvus ir paprastas technologiniu požiūriu, todėl yra plačiai taikomas išmetamų dujų valymui nuo NO_x ir CO . Pagal katalizatorių išdėstymą dujų valymo įrenginiuose yra išskiriami blokiniai ir įkrovos katalizatoriai. Blokiniai katalizatoriai turi tam tikrą nustatytą formą, tuo tarpu įkrovos katalizatoriai užima darbinį tūrį, į kurį jie patalpinami tolimesniam dujų valymui.

Priklausomai nuo konfigūracijos yra išskiriamos trys katalizatorių grupės: akyti, koriniai ir poringi. Pirmosios dvi grupės priklauso blokiniam tipui, o paskutinė – įkrovos tipui. Koriniai katalizatoriai, turintys daugybę smulkių lygiagrečių kanalų, pasižymi mažu aerodinaminiu pasipriešinimu ir todėl yra efektyvūs objektuose su santykinai dideliais išmetamų dujų srauto tūriniais greičiais. Poringi katalizatoriai dėl savo struktūros turi didesnę išorės masės mainų koeficientą ir todėl geba pasiekti didesnę dujų valymo efektyvumą, tačiau jų platų taikymą apriboja didesnis aerodinaminis pasipriešinimas. Todėl dujų valymui yra būtina taikyti poringą katalizatorių, o sukurtas įrenginys pasižymėtų mažu aerodinaminiu pasipriešinimu.

Pateikiamo išradimo prototipas – dujų valymo katalitinis įrenginys, aprašytas Kinijos patento paraiškoje CN102658025. Patente pateiktas išradimas skirtas dujų srauto valymui, konkrečiai azoto oksidų redukcijai iki molekulinio azoto N_2 . Dujų valymo įrenginį nuo NO_x sudaro atidirbtų dujų katilas, perteklinės šilumos utilizatorius, oro ir amoniako (atlieka redukcinės medžiagos vaidmenį) maišytuvas, amoniako padavimo ir išpurškimo įtaisas, katalizatorius, sudarytas iš fiksuotos įkrovos, ir išmetimo vamzdis. Tuo tarpu amoniako išpurškimo įtaisas ir katalitinė įkrova

nurodytame patente išdėstomi arba atidirbtų dujų katilo perteklinės šilumos utilizatoriaus pabaigoje prieš išmetimo vamzdį, arba atskirame prijungtame kanale, kuris išdėstytas lygiagrečiai išmetimo vamzdžiui ir turi su juo tiesioginę jungtį apatinėje ir viršutinėje dalyse. Užterštas dujų srautas, tiekiamas iš katilo perteklinės šilumos utilizatoriaus, maišosi su redukcine medžiaga (amoniaku), kuris paduodamas į užterštų dujų nuvedimo sistemą prieš katalizatorių, toliau užterštas srautas praeina per katalizatorių, kuriame vyksta azoto oksidų redukcijos reakcija ir susidaro N_2 ir H_2O , po to išvalytos dujos patenka per išmetimo vamzdį į atmosferą.

Pagrindinis aprašyto prototipo trūkumas yra tame, kad, taikant fiksuotos įkrovos katalitinį sluoksnį dujų valymui, susidaro didelis aerodinaminis pasipriešinimas, o tai reikšmingai sumažina valymo sistemos našumą ir sudaro problemų tokios sistemos taikymui stambiuose kuro deginimo objektuose. Be to, taikant fiksuotą įkrovą, katalitinės medžiagos elementai susiliečia vienas su kitu, todėl ne visas paviršius yra panaudojamas teršalų konversijai.

IŠRADIMO ESMĖ

Išradimo tikslas – išmetamų dujų valymo nuo azoto oksidų (NO_x) ir anglies monoksido (CO) įrenginio kūrimas, taikant įkrovos tipo katalizatorių, kuris geba pasiekti aukšto valymo efektyvumą be sistemos našumo nuostolių.

Bendras azoto oksidų ir anglies monoksido pašalinimas iš dujų srauto gali būti pasiektas, įrengus du nuosekliai išdėstytus katalizatorius (oksidacijos ir redukcijos), tai nėra mokslinis ar techninis naujumas, todėl šiame išradime tai neakcentuojama.

Dujų valymo įrenginio išskirtinumą, pateiktą išradime, sudaro judamojo grūdėto katalizatoriaus kūrimas, kuris veikia verdančio (pseudosluoksnio) pavidalu. Siūloma verdantį pseudosluoksnį sudaryti, katalitinę įkrovą paveikiant nukreiptu recirkuliacinių dujų srautu. Verdantis pseudosluoksnis užtikrina aukštą užterštų dujų valymo efektyvumą, esant ženkliai mažesniai aerodinaminiam pasipriešinimui, lyginant su fiksuotos įkrovos katalizatoriumi.

Šiame išradime katalitinė įkrova yra užpildoma ant eilės smulkiaakytų tinklelių (akučių skersmuo 1-2 mm), kurie išdėstyti išilgai užterštų dujų nuvedimo kanalo. Veikiant recirkuliacinių dujų slėgimo srautui, sukuriama specialiai įrengtais siurbliais, katalitinė įkrova pereina į verdantį pseudosluoksnį, kuris suteikia gerą katalitinės

medžiagos kontaktą su tiksliniais išmetamų dujų (NO_x ir CO) srauto komponentais, dėka ko vyksta efektyvi jų konversija. Katalitinė įkrova yra ribojama iš dviejų pusių smulkiaakytais tinkleliais, kurių forma yra identiška oksidacijos ir redukcijos katalizatorių vidinio skerspjūvio formai.

Išmetamų dujų valymui nuo NO_x ir CO, taikant judamąjį katalitinį sluoksnį, oksidacinis (CO oksidavimui) ir redukcinis (NO_x redukcijai) katalizatoriai išdėstomi nuosekliai užterštų dujų nuvedimo kanale, tuo pačiu, kaip ir tradicinėse technologinėse schemose, redukcinės medžiagos įvedimas į užterštų dujų nuvedimo kanalą numatytas prieš redukcijos katalizatorių.

Aktyvaus katalitinių grūdelių sluoksnio pagrindui sudaryti šiame išradime yra siūloma naudoti keramzitą, o taip pat lavos akmenį, kurie yra didelio poringumo, su stipriai išvystytu paviršiumi, kas turi didelės įtakos jų padengimo efektyvumui. Papildomu privalumu laikoma tai, kad aktyvaus padengimo sudarymui ant pasiūlytų medžiagų nėra būtinas išankstinis jų paviršiaus paruošimas. Be to, keramzitas yra gaminamas iš molio, o lavos akmuo – tai sukietėjusi magma (ugnikalnių veiklos produktas), todėl abi šios medžiagos yra ekonomiškai tikslingos ir pasiekiamos. Kaip keramzito, taip ir lavos akmens aukštas poringumas taip pat suteikia katalitiniams grūdeliams lengvumo, kas leidžia lengviau suformuoti verdantį pseudosluoksnį.

Aktyviam padengimui gali būti taikomi žinomų pereinamųjų metalų oksidai, tokie kaip Mn, Ti, V, Fe, Cu, Mo, W ir kiti, tuo tarpu bimetalų ir kompozitinių oksidų katalizatoriai gali turėti padidintą aktyvumą, lyginant su monoksidiniais katalizatoriais.

BRĖŽINIŲ PAVEIKSLŲ APRAŠYMAS

1A pav. pateikta išmetamų dujų valymo nuo azoto oksidų ir anglies monoksido neaktyvaus įrenginio schema.

1B pav. pateikta išmetamų dujų valymo nuo azoto oksidų ir anglies monoksido veikiančio įrenginio schema.

2 pav. pateiktas katalitinių grūdelių scheminis vaizdas.

IŠSAMUS IŠRADIMO APRAŠYMAS

Dujų valymo įrenginį sudaro: užterštų dujų nuvedimo kanalas 1; įtaisas 2 redukcinės medžiagos 3 įvedimui į užterštų dujų nuvedimo kanalą 1; oksidacijos 4 ir redukcijos 5 katalizatoriai, nuosekliai išdėstyti užterštų dujų nuvedimo kanale 1, kurie

yra stačiakampio formos skerspjūvio kameros, atskirtos horizontaliu nerūdijančio plieno tinkleliu 6 (akučių skersmuo ~ 1-2 mm) tokiu būdu, kad ant tinklelių yra suformuotas katalitinių grūdelių 7 sluoksnis, kuris ribojamas iš dviejų pusių smulkiaaktytais tinkleliais 8, kurių forma yra identiška oksidacijos ir redukcijos katalizatorių 4 ir 5 vidinio skerspjūvio formai, o po tinkleliais 6 išdėstyti atvamzdžiai 9,10 recirkuliacinių dujų nukreipto srauto padavimui siurbliais 11 ir 12, kur dujų srautas paimtas per paėmimo atvamzdžius 13, 14 ir dūmtakius 15, 16; blokas 17 automatiniam recirkuliacinių dujų srautų tūrinio greičio reguliavimui, priklausomai nuo pagrindinio išmetamų dujų srauto tūrinio greičio; pagrindinio išmetamų dujų srauto tūrinio greičio matavimo jutikliai 18, 19, įrengti atitinkamai prieš ir už katalizatorių 4 ir 5; recirkuliacinių dujų srauto tūrinio greičio matavimo jutikliai 20, 21, įrengti atitinkamai už oksidacijos 4 ir redukcijos 5 katalizatorių. Nukreiptas recirkuliacinių dujų srautas skirtas verdančio pseudosluoksnio 22 sudarymui iš katalitinių grūdelių 7 įkrovos.

Katalitiniai grūdeliai 7 įkrovoje yra 4-6 mm skersmens, kaip pagrindas 23 yra naudojamas keramzitas, lavos akmuo, kuris padengtas aktyviu padengimu 24 iš pereinamųjų metalų oksidų (bimetalų ir polimetalų oksidų padengimas).

Įrenginio veikimo principas

Dujų valymas nuo azoto oksidų ir anglies monoksido vyksta judamajame katalitiniame sluoksnyje 22. Dujų srautas, kuriame yra NO_x ir CO teršalų, patenka į užterštų dujų nuvedimo kanalą 1, kuriame nuosekliai išdėstyti judamieji įkrovos katalizatoriai: oksidacijos katalizatorius 4 ir redukcijos katalizatorius 5. Redukcinė medžiaga, būtina NO_x konversijai, yra tiekama į užterštų dujų nuvedimo kanalą tarp oksidacijos katalizatoriaus 4 ir redukcijos katalizatoriaus 5 per įtaisą 2. Verdantis pseudosluoksnis 22 iš katalitinių grūdelių 7 yra sudaromas, veikiant recirkuliacinių dujų nukreiptu srautu. Slėgimo srautas sudaromas siurbliais 11 ir 12, kurie paima dujas už katalizatorių 4 ir 5 per paėmimo atvamzdžius 13, 14, užtikrina jų recirkuliaciją per dūmtakius 15, 16, ir išvedimą per atvamzdžius 9, 10 po tinkleliais 6 su katalitinių grūdelių 7 įkrovos sluoksniu. Tokiu būdu, suslėgtos recirkuliacinės dujos palaiko nepertraukiamą katalitinių grūdelių 7 chaotišką judėjimą. Svarbi sąlyga, palaikant įrenginio darbą, yra teisingo pagrindinio ir recirkuliacinių dujų srautų santykio išlaikymas. Tuo pačiu, pagrindinio srauto tūrinis greitis turi būti didesnis nei suminis dviejų recirkuliacinių srautų tūrinis greitis (už oksidacijos 4 ir redukcijos 5

katalizatorių). Pastoviam tinkamo santykio tarp tūrinių greičių palaikymui įrenginyje yra jutikliai 18 ir 19, įrengti užterštų dujų nuvedimo kanale atitinkamai prieš ir už katalizatorių 4 ir 5, o taip pat jutikliai 20 ir 21, kurie įrengti dūmtakiuose 15 ir 16 atitinkamai už oksidacijos 4 ir redukcijos 5 katalizatorių. Blokas 17 gauna duomenis nuo jutiklių 18, 19, 20, 21 apie pagrindinio ir recirkuliacinių dujų srautų tūrinius greičius ir atlieka automatinį siurblių 11 ir 12 veikimo reguliavimą, atsižvelgiant į užduotą tūrinių greičių santykį. Atskiras dujų paėmimas už kiekvieno katalizatoriaus yra ypač svarbus, nes oksidacijos ir redukcijos katalizatoriai 4 ir 5 veikia skirtingomis darbo sąlygomis. Dujoms praeinant per pirmą katalizatorių 4, vyksta anglies monoksido oksidacija iki CO_2 , po to dujos praeina per redukcijos katalizatorių 5, kur vyksta NO_x redukavimas iki molekulinio azoto N_2 , po to išvalytos dujos yra išmetamos į atmosferą. Verdančio pseudosluoksniu sudarymas nukreiptu recirkuliacinių dujų srautu turi papildomą privalumą – vyksta pakartotinis recirkuliacinių dujų valymas katalizatoriuje. Katalitiniai grūdėliai 7 yra užpildomi nuo 30 iki 50 % esamos erdvės vertikalčiai.

Dėka katalizatorių judamojo verdančio pseudosluoksniu 22 yra pasiekiamas aukštas dujų valymo efektyvumas dėl pilnos viso katalitinių grūdelių paviršiaus sąveikos su dujų srautu, esant mažam aerodinaminiam pasipriešinimui, be to, redukcijos katalizatoriaus 5 katalitinis verdantis pseudosluoksniu 22 vienu metu yra ir dinaminis maišytuvas, kuris palaiko efektyvų redukcinės medžiagos maišymąsi su dujų srautu.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Įrenginys išmetamų dujų valymui nuo azoto oksidų ir anglies monoksido, turintis užterštų dujų nuvedimo kanalą, redukcinės medžiagos įleidimo į nuvedimo kanalą įtaisą, oksidacijos ir redukcijos katalizatorius, kuriuose patalpinta katalitinių grūdelių įkrova, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad katalizatoriai (4) ir (5) yra stačiakampio formos skerspjūvio kameros, išilgai perskirtos horizontaliais nerūdijančio plieno tinkleliais (6), virš kurių yra įrengti katalitinių grūdelių (7) sluoksniai, o po tinkleliais (6) įrengti atvamzdžiai (9, 10), skirti nukreipto recirkuliacinių dujų srauto padavimui, kurių paėmimas vyksta siurbliais (11, 12) per paėmimo atvamzdžius (13, 14) ir dūmtakius (15, 16).

2. Įrenginys pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad papildomai turi pagrindinio išmetamų dujų srauto tūrinio greičio matavimo jutiklius (18, 19), įrengtus užterštų dujų nuvedimo kanale atitinkamai prieš oksidacijos katalizatorių (4) ir už redukcijos katalizatoriaus (5), ir recirkuliacinių dujų srauto tūrinio greičio matavimo jutiklius (20, 21), įrengtus dūmtakiuose (15) ir (16) atitinkamai už oksidacijos katalizatoriaus (4) ir už redukcijos katalizatoriaus (5).

3. Įrenginys pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad papildomai turi bloką (17), skirtą automatiniam recirkuliacinių dujų srautų tūrinio greičio reguliavimui taip, kad suminis dviejų recirkuliacinių srautų tūrinis greitis neviršytų pagrindinio išmetamų dujų srauto tūrinio greičio.

4. Įrenginys pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad užterštų dujų nuvedimo kanalas (1) yra sujungtas su katalizatoriais (4, 5) tik viršutinėmis katalizatorių (4) ir (5) dalimis, esančiomis virš smulkiaakyto tinklelio (6) su katalitiniais grūdeliais (7).

5. Įrenginys pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad katalizatoriai (4) ir (5) iš abiejų galų yra uždaryti smulkiaakytais tinkleliais (8), skirtais katalitinių grūdelių (7) įkrovos zonos apribojimui, kurių forma yra identiška oksidacijos ir redukcijos katalizatorių (4, 5) vidinio skerspjūvio formai.

6. Įrenginys pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad tinklelių (8) akučių skersmuo yra 1,0-2,0 mm.

7. Įrenginys pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad katalitinių grūdelių (7) skersmuo yra 4,0-6,0 mm.

8. Išmetamų dujų valymo nuo azoto oksidų ir anglies monoksido būdas, apimantis anglies monoksido CO oksidavimą iki anglies dvideginio CO₂ ir azoto oksidų NO_x redukavimą iki molekulinio azoto N₂, besiskiriantis tuo, kad išmetamų dujų valymo metu katalitinių grūdelių (7) sluoksnis yra chaotiškai judinamas ir veikia kaip verdantis pseudosluoksnis (22), susidaręs dėl nukreipto suslėgto recirkuliacinių dujų srauto.

9. Būdas pagal 8 punktą, besiskiriantis tuo, kad verdančio pseudosluoksnio (22) judėjimo intensyvumas, o tuo pačiu – ir užterštų dujų išvalymo efektyvumas reguliuojamas, keičiant nukreipto recirkuliacinių dujų srauto slėgį, kuris sudaromas siurbliais (11) ir (12).

10. Būdas pagal 8 punktą, besiskiriantis tuo, kad verdančiam pseudosluoksnio (22) suformavimui pakanka net ir nedidelių nukreipto recirkuliacinių dujų srauto greičių dėl katalitinių grūdelių (7) lengvumo.

11. Būdas pagal 8 punktą, besiskiriantis tuo, kad nukreiptas recirkuliacinių dujų srautas ne tik užtikrina verdančio pseudosluoksnio (22) formavimą, bet ir išsivalo pakartotinai.

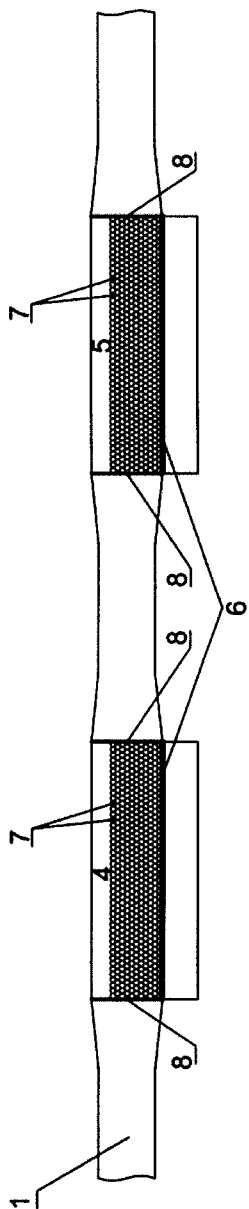
12. Būdas pagal 8 punktą, besiskiriantis tuo, kad redukcijos katalizatoriaus (5) verdantis pseudosluoksnis (22) taip pat veikia kaip dujų srauto komponenčių ir atitinkamos redukcinės medžiagos (3) dinaminis maišytuvas.

13. Būdas pagal 8 punktą, besiskiriantis tuo, kad katalitiniais grūdeliais (7) užpildoma nuo 30 iki 50 % katalizatorių (4, 5) erdvės vertikaliai, o katalitinių grūdelių (7) kontaktas su išmetamų dujų srautu yra palaikomas dėl jų chaotiško judėjimo.

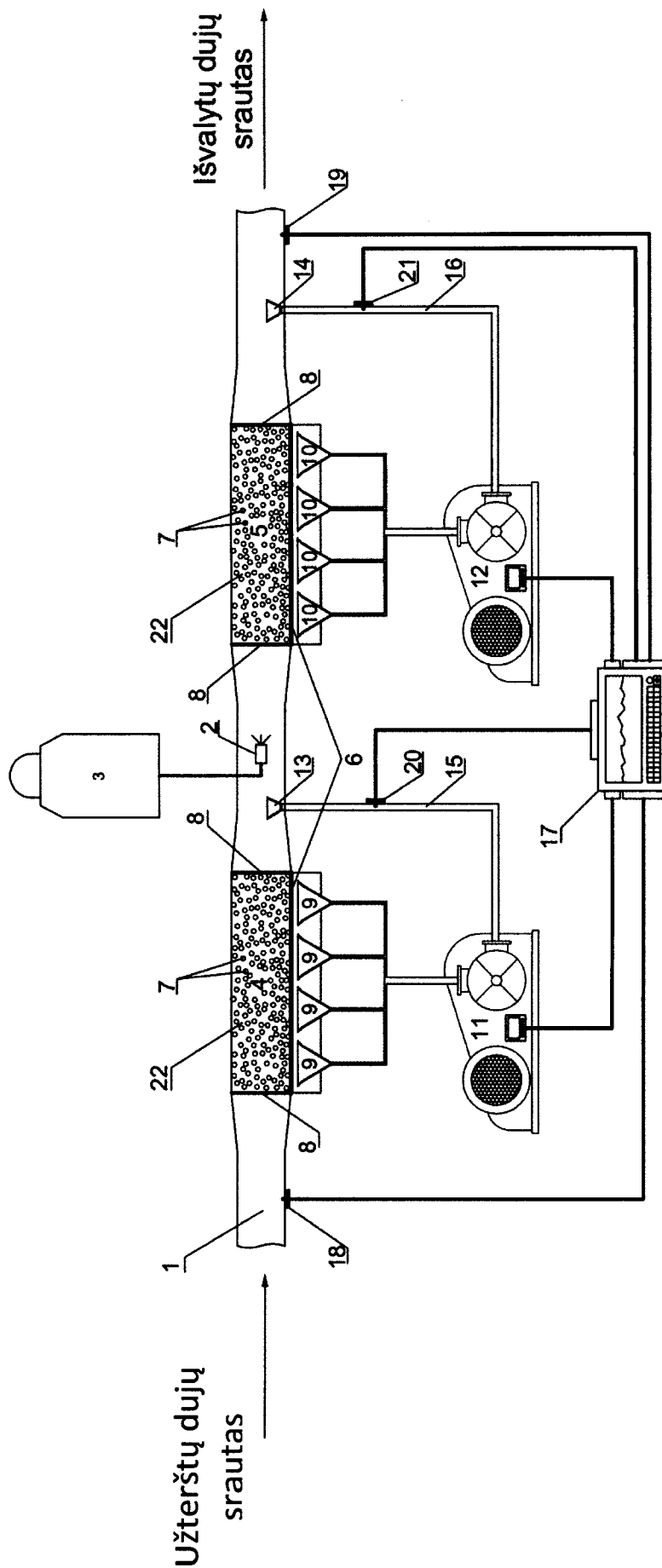
14. Būdas pagal 8 punktą, besiskiriantis tuo, kad katalitinių grūdelių (7) aktyvaus sluoksnio (24) medžiagos pagrindą (23) sudaro didelio poringumo medžiaga, geriausiai – keramzitas arba lavos akmuo.

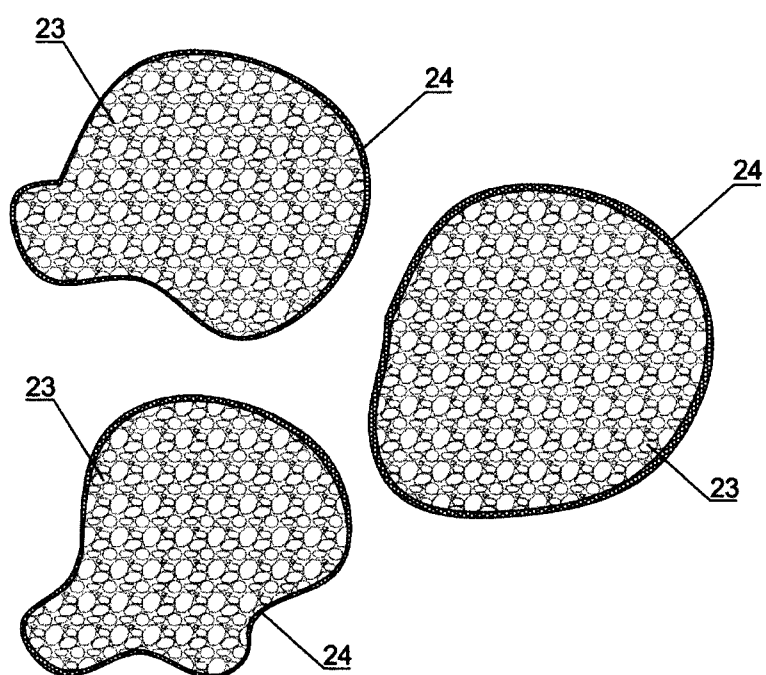
B

Pav. 1A



Pav. 1B





Pav. 2