

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

214611

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³

C 01 B 3/50

(22) Přihlášeno 04 09 80

(21) (PV 6007-80)

(40) Zveřejněno 29 05 81

(45) Vydáno 30 03 84

(75)

Autor vynálezu

SOKOL LUDVÍK ing. CSc., LITVÍNOV, DOMALÍP VRATISLAV ing., BRZO-
BOHATÝ PAVEL ing., LOUKOTA JIŘÍ, MOST

(54) Způsob čištění plynů z parní nebo kyslíkoparní oxidace uhlíkatých surovin

Způsob čištění plynů z parní nebo kyslíkoparní oxidace katalytickým odstraňováním karbonylů kovů, hydrolýzou a hydrogenolýzou sirných sloučenin jiných než sirovodík, hydrogenačním odstraňováním kyslíkatých a nenasycených organických látek a hydrolýzou kyseliny kyanovodíkové probíhá při tlaku 0,1 až 10 MPa, teplotě 200 až 480 °C, objemovém prosazení 1000 až 12 000 objemů na objem katalyzátoru a hodinu při objemovém poměru vodní páry k plynu obsahujícímu 10 ppm sirných sloučenin 0,01 až 3,0 na katalyzátoru obsahujícím alkalizované sloučeniny kyslíku a síry a kovy šesté a osmé skupiny periodické soustavy prvků nanesených na katalyzátorovém nosiči, zejména katalyzátoru typu Co-Mo-K-Al, v němž se obsah alkálií ve formě kysličníků pohybuje v rozmezí 5 až 20 % a obsah sloučeniny Co je zaměnitelný se sloučeninou Ni.

Vynález se týká katalytického způsobu ostraňování karbonylů kovů, hydrolýzy a hydrogenolýzy sirných sloučenin jiných než sirovodík, hydrogenačního odstraňování nečistot kyslíkatých a nenasycených organických látek, hydrolýzy kyseliny kyanovodíkové a popř. i zachycování stop pevných částic z plynů po parní nebo kyslíkoparní oxidaci uhlíkatých surovin při jejich využití pro výrobu vodíku a syntézních plynů.

Pro odstraňování karbonylů kovů se dosud využívá převážně odsorpění schopnosti aktivního uhlí za teploty okolí, popřípadě i za přídavku vzduchu. Za současné přítomnosti sirovodíku v plynu se však odstraňování karbonylů komplikuje v důsledku zachycování síry. Hydrolýza a hydrogenolýza COS (karbonylsulfidu), CS_2 (sirouhlíku) a heteroorganických sloučenin probíhá obvykle po ohřátí plynu na 150–180 °C, hydrogenolýza i na vyšší teploty kolem 300 °C, za přítomnosti Co-Mo-O typů katalyzátorů a na aktivní alumině po předchozí částečné vypírce sirovodíku na obsah pod 1000 ppm (v). V tomto případě však zůstává v plynu 2 mg karbonylů kovů, které se rozkládají až ve vstupní vrstvě katalyzátoru v reaktoru konverze kyslíčnicku uhelnatého vodní parou po zvýšení teploty nad 250 °C a poklesu parciálního tlaku kyslíčnicku uhelnatého, což vyžaduje vnější zdroje tepla a navíc dochází ke zkracování životnosti náplně katalyzátoru v konverzním reaktoru následkem zanášení jeho pórů a obalování jeho povrchu rozkladnými produkty. Rovněž řešení adsorpcí na aktivním uhlí při nízkém obsahu karbonylů má nevýhodu, jednak v omezeném účinku (odstraňují se nejen karbonyly kovů) a jednak v tom, že účinnost a kapacita sorbentu je silně závislá na parciálním tlaku odstraňované složky.

Bylo zjištěno, že pro shora uvedené čištění plynů lze s výhodou využít vlastností nízkoteplotního síreodolného konverzního katalyzátoru (NSOK) na bázi alkalizovaných sloučenin kyslíku a síry s kovy šesté a osmé skupiny periodické soustavy prvků nanesených na katalyzátorové nosiče, jako např. kyslíčnicku hliníku, křemíku, titanu apod., anebo jejich směsi.

Způsob čištění plynů z parní nebo kyslíkoparní oxidace uhlíkatých surovin katalytickou hydrolýzou, hydrogenolýzou a popř. hydrogenací nečistot spojenou s termickým rozkladem karbonylů kovů, popřípadě i zachycováním mechanických nečistot spočívá podle vynálezu v tom, že probíhá při tlaku 0,1 až 10 MPa, teplotě 200–480 °C, výhodně 240–350 °C, při objemovém prosazení 1000 až 12 000 objemů na objem katalyzátoru a hodinu, výhodně 4000 až 6000 objemů na objem katalyzátoru a hodinu plynu obsahujícího alespoň 10 ppm sirných sloučenin a při obj. poměru vodní páry k plynu 0,01 až 3,0, výhodně 0,04 až 0,6 za přítomnosti nízkoteplotního síreodolného katalyzátoru pro konverzi kyslíčnicku uhelnatého vodní parou na bázi alkalizovaných sloučenin kyslíku a síry a kovů šesté a osmé skupiny periodické soustavy prvků nanesených na katalyzátorovém nosiči zejména typu Co-Mo-K-Al, v němž se obsah alkálií ve formě kyslíčnicku pohybuje v rozmezí 5 až 20 %, výhodně

7 až 15 % a obsah sloučeniny Co je popřípadě zaměnitelný se sloučeninou Ni v rozsahu do 15 % sloučenin obou kovů.

Jednotlivé aktivní vlastnosti a selektivity katalyzátorů tohoto typu lze vzájemně ovlivňovat volbou stupně alkalizace či částečnou nebo úplnou záměnou kobaltu niklem, čímž se např. snižováním stupně alkalizace a zvyšováním obsahu niklu dosáhne odstupňovaného zvyšování hydrogenační a hydrogenolýzní aktivity. Použití těchto katalyzátorů je výhodné proto, že na nich lze provádět exotermní konverzi kyslíčnicku uhelnatého vodní parou jako vnitřní zdroj tepla a pomocí něho urychlovat průběh reakcí vedoucích k odstraňování různých nežádoucích příměsí z plynu, tj. jejich transformaci na složky snadno odstranitelné známými adsorpčními a nebo absorpčními metodami čištění plynů.

Katalyzátory typu NSOK katalyzují za teplot 200–490 °C konverzi kyslíčnicku uhelnatého vodní parou. Jejich nízkoteplotní aktivita je podmíněna přítomností alespoň řádově 10^1 ppm sirných sloučenin v plynu a jejich vhodným nasířením a tepelným zpracováním před použitím pro reakci konverze kyslíčnicku uhelnatého. Na každé jedno mol. % zreagovaného kyslíčnicku uhelnatého dojde ke zvýšení teploty plynu o 9 °C a současně ke zvýšení parciálního tlaku vodíku. Provozní podmínky (objemové zatížení katalyzátoru, vstupní teplota, tlak, poměr pára/plyn) se volí jednak s ohledem na požadovanou životnost náplně při určitém znečištění plynu a jednak tak, aby se dosáhlo v katalyzátorové náplni zvýšení teploty alespoň na 300 až 350 °C. Tím se současně zvýší parciální tlak vodíku a sníží parciální tlak kyslíčnicku uhelnatého a podpoří se termicky a kineticky reakce rozkladu karbonylů a hydrolýza COS, CS_2 a HCN, popř. i hydrogenace a hydrogenolýza nenasycených a heteroorganických sloučenin. Dosaženého zvýšení teploty se výhodně využije k předeřevu plynu vstupujícího do reaktoru, takže proces může probíhat i autotermně. S výhodou se volí dva paralelně zapojené reaktory, z nichž jednu náplň lze bez přerušení provozu zmačňovat za čerstvou. S výhodou lze využít s ohledem na vysoké objemové zatížení katalyzátoru v těchto jakoby ochranných reaktorech uspořádání katalyzátoru do nejméně jedné radiálně protékané vrstvy.

Uvedený postup zmírní i nároky na reakční objem a provozní podmínky pro výrobu vodíku a synplynů konverzí kyslíčnicku uhelnatého vodní parou z plynů s vysokým obsahem CO. Při ovlivňování jednotlivých vlastností polyfunkčního katalyzátoru se pro jeho alkalizaci využívá kyslíčnicků nebo solí slabých kyselin (výhodně karbonátů, mravenčanů) kovů první a druhé skupiny periodické soustavy prvků, výhodně solí draslíku a nebo vápníku či baria. Z kovů šesté a osmé skupiny se s výhodou využívá zejména kyslíčnicků a solí Co, Fe, Ni, Cr, Mo a W, kde např. náhrada kobaltu niklem aktivuje hydrogenační a hydrogenolýzní funkci.

Příklad

Pokusný ochranný reaktor objemu 330 ml (tj. 1/6 celkového objemu katalyzátorů v konverzních reaktorech) se naplní katalyzátorem NSOK druhu Co-Mo-O-S na alumině. V proudu plynu obsahujícího sirné sloučeniny, výhodně sirovodík, nasítí se katalyzátor a tepelně zpracuje v průběhu 12 hodin za lineárního vzestupu teploty z 20 na 240°C při průtoku plynu min. 100 litrů za hodinu s obsahem H_2S 8 g/m³. Pak byl reaktor přepojen na plyn

obsahující 46 % mol. CO a dále převážně H_2 , 15 ppm karbonylů železa, 200 ppm COS, a nastříkuje se voda na poměr pára : plyn rovný 0,1. Po tříměsíčním provozu se stejným plynem se nastaví podmínky : objemové zatížení katalyzátoru 5 – 6000 obj. obj.⁻¹ hod⁻¹, tlak 3 MPa. Reakcí konverze CO stoupne teplota na 310°C a na výstupu z reaktoru má plyn složení: 38 % CO v suchém plynu, pod 5 ppm COS a pod 0,5 ppm karbonylů.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob čištění plynů z parní nebo kyslíkopraní oxidace uhlíkatých surovin katalytickou hydrolyzou, hydrogenolýzou a popřípadě hydrogenací nečistot spojenou s termickým rozkladem karbonylů kovů, popřípadě i zachycováním mechanických nečistot vyznačený tím, že probíhá při tlaku 0,1 až 10 MPa, teplotě 200 až 480°C, výhodně 240 až 350°C, při objemovém prosazení 1000 až 12 000 objemů na objem katalyzátoru a hodinu, výhodně 4000 až 6000 objemů na objem kat. a hodinu plynu obsahujícího alespoň 10 ppm sirných sloučenin

a při obj. poměru vodní páry k plynu 0,01 až 3,0, výhodně 0,05 až 0,6 za přítomnosti nízkoteplotního síreodolného katalyzátoru pro konverzi kyslíčnicku uhelnatého vodní parou na bázi alkalizovaných sloučenin kyslíku a síry s kovy šesté a osmé skupiny periodické soustavy prvků nanesených na katalyzátorovém nosiči, zejména typu Co-Mo-K-Al, v němž se obsah alkálií ve formě kyslíčnicků pohybuje v rozmezí 5 až 20 %, výhodně 7 až 5 % a obsah sloučeniny Co je popřípadě zaměnitelný se sloučeninou Ni v rozsahu do 15 % sloučenin obou kovů.