



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

211360
(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C 10 J 3/54

- (22) Přihlášeno 14 09 79
(21) (PV 6228-79)
(32) (31) (33) Práva přednosti od 22 09 78
(P 28 41 182.7)
Německá spolková republika.
(40) Zveřejněno 27 02 81
(45) Vydáno 15 07 84

- (72)
Autor vynálezu BARON GERHARD dr., HAFKE CARL dr., RUDOLPH PAUL, BIERBACH
HERBERT, MÖLLER FRIEDRICH WILHELM dr., FRANKFURT/M. (NSR)
(73)
Majitel patentu METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT, FRANKFURT/M. (NSR)

(54) Způsob úpravy surového plynu ze zplynování tuhých paliv

1

Vynález se týká způsobu úpravy surového plynu ze zplynování tuhých paliv, zejména uhlí.

Z německých zveřejňovacích spisů číslo 25 32 197 a 25 32 198 jakož i z příslušných patentů USA č. 4 056 483 a 4 082 520 je již znám způsob dodatečného zplynování uhlovodíků. Při tomto způsobu se dodatečně zplynování provádí v reaktoru, který obsahuje pevné lože z inertních tuhých látek nebo i z katalyzátorového materiálu, avšak za přidávání kyslíku. Tento kyslík způsobuje částečnou oxidaci jednotlivých složek surového plynu, čímž dochází ke zvýšení teploty a ke zplynovacím a krakovým reakcím. Výsledný plyn z dodatečného zplynování je ve značné míře prost dehtu, fenolů, mastných kyselin a čpavku.

Tlakové zplynování uhlí v rozmezí od 0,5 do 15 MPa s popelovinami zůstávajícími v tuhém stavu je známo z četných publikací, například z patentů USA číslo 3 540 867 a 3 854 895, jakož i z německého zveřejňovacího spisu č. 2 201 278. Zrnité uhlí je přitom uspořádáno v pevném loži a zplynovací prostředky proudí tímto pevným ložem zdola nahoru. Uhlí v zrnité podobě nebo v podobě shluků o velikosti zrn v rozmezí například od 3 do 30 mm se plní do tlakového reaktoru, kde postupně prochází větším

2

počtem nepříliš zřetelně od sebe oddělených zón se stále vyšší teplotou. Jako zplynovacích prostředků se používá většinou kyslíku a vodní páry, je však navíc možno použít i kysličníku uhličitého.

Z britských patentů č. 1 507 905, 1 508 681 a 1 512 677 je známa obměna tlakového zplynování uhlí, při níž se v zásadě pracuje stejným způsobem, avšak popeloviny se odvádějí v kapalném stavu. Surový plyn získávaný při této obměně zplynování, má vyšší obsah kysličníku uhelnatého a nižší obsah vodní páry ve srovnání s plynem, který se získá zplynováním, při němž popeloviny zůstávají v tuhém stavu.

Kromě vodní páry obsahuje surový plyn z tlakového zplynování uhlí především vodík a kysličníky uhlíku, jakož i methan. Jsou v něm obsaženy v malých množstvích četné další látky, tak například kondenzovatelné uhlovodíky, zejména aromáty, parafiny a nafteny různých destilačních rozmezí a různého složení.

Úkolem vynálezu je zbavit surový plyn jednoduchým a hospodárným způsobem zejména v něm obsažených kondenzovatelných uhlovodíků, čímž se podstatně ulehčí čištění plynu a plynové vody. Tak je potom například možné, přivádět plynovou vodu po jednoduchém dodatečném zpracování, napří-

klad odplyněním nebo částečným odsolením, znovu do tlakového zplynování. K regulování obsahu soli je možno část zkondenzované plynové vody odvádět bez jakéhokoli čistění do veřejného toku. I ve stupni čistění plynu je možno použít jednodušších zapojení. Těchto výhod se podle vynálezu dosáhne tím, že se surový plyn za tlaku dodatečně zplyní v přítomnosti hydrogenačního katalyzátoru. Výhodně se dodatečné zplynování provádí za tlaku o při teplotě, která přibližně odpovídá tlaku a teplotě surového plynu.

Předmětem vynálezu je tedy způsob úpravy surového plynu ze zplynování tuhých paliv, zejména uhlí, za tlaku v rozmezí od 0,5 do 15 MPa zplynovacími prostředky vedenými v protiproudu k palivu a obsahujícími volný kyslík a vodní páru, při němž se surový plyn, přicházející ze zplynování s teplotou v rozmezí od 350 do 800 °C, podrobí s veškerým svým obsahem uhlovodíků a vodní páry dodatečnému zplynování, vyznačující se tím, že se surový plyn bezprostředně po zplynění dodatečně zplynuje bez přidání kyslíku za tlaku v přítomnosti hydrogenačního katalyzátoru.

Při způsobu podle vynálezu je důležité, aby se k dodatečnému zplynování obvykle nepřidávalo k surovému plynu podstatněji množství plynů obsahujících volný kyslík, kteréžto plyny by způsobovaly částečnou oxidaci. Touto částečnou oxidací za přivádění kyslíku by se totiž nevýhodně přeměňovala značná část uhlovodíků o vysoké výhřevnosti v kysličník uhličitý a vodu, a tím by se snižovala výhřevnost vyráběného plynu. Proto se při způsobu podle vynálezu pracuje bez podstatnějšího přídavku kyslíku při dodatečném zplynování. Při nízkých teplotách surového plynu, odcházejícího z tlakového zplynovače, by popřípadě mohlo být nutné přidávat malé množství kyslíku, aby se teplota surového plynu zvýšila na hodnotu, při níž je katalyzátor účinný.

Jako katalyzátory, které jsou schopny hydrogenačně krakovat dehty obsažené v surovém plynu, se ukázaly použitelnými látky, používané při rafinační technice pro hydrogenační krakování. Použitelný hydrogenační katalyzátor obsahuje například 3 až 10 hmotnostních % kobaltu. Kromě toho může obsahovat ještě 5 až 15 hmotnostních % molybdenu. Aktivní látky jsou s výhodou naneseny na pórovitý nosič, například z kysličníku hlinitého, avšak vhodný je i zeolit. Známým provedením tohoto typu katalyzátoru jsou tak zvané Comox-katalyzátory o specifickém povrchu větším než 80 m²/g.

Jako hydrogenační katalyzátory přicházejí v úvahu i známé niklové katalyzátory, jak jsou známy například pro výrobu bohatého plynu z odpařených kapalných uhlovodíků nebo pro methanizaci. Tyto katalyzátory se výhodně vyznačují 5 až 40% hmotnostním obsahem niklu, naneseného na nosič. Ukázalo se také velmi účelným, přidávat katalyzátorům kysličníky křemíku, hořčíku, váp-

níku, železa, sodíku, draslíku a wolframu. Reakci podporuje také montmorrillonit, na nějž bylo působeno zředěnou kyselinou. I koksu je možno použít jako hydrogenačního katalyzátoru nebo i jako nosiče.

Dodatečné zplynování se provádí v jednom nebo několika reaktorech, v nichž je hydrogenační katalyzátor nebo katalyzátory v pevném nebo vířivém loži. V zóně dodatečného zplynování panuje tlak v rozmezí od 0,5 do 15 MPa a je účelné, přivádět surový plyn z tlakového zplynování do zóny pro dodatečné zplynování bez podstatného snížení tlaku.

Mezi reaktory pro tlakové zplynování paliva, zejména uhlí, a pro dodatečné zplynování surového plynu je účelné zařazení zařízení k odstraňování hrubého nebo jemného prachu ze surového plynu. Toto odstraňování hrubého nebo jemného prachu se může provádět například v cyklónech nebo tkaničkových filtrech.

K surovému plynu, vedenému k dodatečnému zplynování, je možno ještě přidávat kapalně, nejlépe jemně rozptýlené uhlovodíky a/nebo prášková paliva, například uhelný prach, o zrnění menším než 2 mm.

Vyrobený plyn, odcházející z dodatečného zplynování, prakticky již neobsahuje žádné uhlovodíky kondenzovatelné za teploty okolí, nanejvýš jsou možné jen stopy uhlovodíků o destilačním rozmezí benzinu. Obsah methanu ve vyrobeném plynu je vyšší než v primárně vyrobeném surovém plynu. Zvýšení obsahu methanu závisí ve značné míře na obsahu dehtu zplynovaného uhlí a na případných přídavcích odpařitelných uhlovodíků k surovému plynu. Obsah methanu lze ovládat v širokém rozmezí.

Na hydrogenačním katalyzátoru, použitým při dodatečném zplynování, se sloučeniny síry v surovém plynu prakticky úplně přemění v sirovodík. Z mnoha důvodů je větší nou nezbytné vzniklý sirovodík před použitím vyrobeného plynu jakožto topného plynu, redukčního plynu nebo syntézního plynu zcela nebo do značné míry odstranit. Toho je možno dosáhnout o sobě známým chemickým nebo fyzikálním praním nebo adsorpcí, například na aktivním uhlí nebo kysličníku hlinitém. Odstranění sirovodíku je nutné i v případech, kdy se vyrobený plyn má následně ještě katalyticky methanizovat, aby se jeho výhřevnost ještě zvýšila, takže jím lze nahradit zemní plyny.

Způsob podle vynálezu je blíže objasněn dále uvedenými příklady.

Příklad 1

V zařízení pro tlakové zplynování uhlí o sobě známé konstrukce (zplynovač Lurgi) o středním průměru 2,6 m se každou hodinu

zplyní 15 t uhlí o dolní mezi výhřevnosti 21 275 kJ/kg a o tomto složení:

C	57,6 hmot. %
H	4,0 hmot. %
O	5,9 hmot. %
N	1,1 hmot. %
S	2,1 hmot. %
popeloviny	29,3 hmot. %

Do zplynovače, v němž se udržuje tlak 2 MPa, se jakožto zplynovací prostředek přivádí kyslík v množství 270 Nm³/uhlí a vodní pára v množství 4,9 kg/Nm³ kyslíku.

Získá se surový plyn v množství 1420 Nm³/t uhlí o složení (vztaženo na suchý stav):

CO ₂	27,5 objemových %
CO	23,1 objemových %
H ₂	37,5 objemových %
CH ₄	9,9 objemových %
C _n H _m	0,6 objemových %
N ₂	0,6 objemových %
H ₂ S	0,8 objemových %

Kromě toho obsahuje tento plyn 0,64 Nm³ vodní páry na 1 Nm³ suchého surového plynu a odchází ze zplynovače s teplotou 650 stupňů Celsia. Kdyby se tento surový plyn ochladil na teplotu 25 °C, získaly by se v kondenzátu na 1000 Nm³ suchého surového plynu kromě vody tyto složky:

dehet	34,3 kg
olej	15,5 kg
benzin	6,4 kg
fenoly	4,8 kg
mastné kyseliny	0,7 kg
čpavek	4,9 kg

Vzniklý plyn se bez ochlazení a prakticky bez tlakové ztráty vede do reaktoru pro dodatečné zplynování, který je asi z poloviny naplněn komerčně dostupným katalyzátorem Comox, obsahujícím 6 hmotnostních % kobaltu a 10 hmotnostních % molybdenu na nosiči z kysličníku hlinitého v podobě tablet o velikosti 6 × 6 mm. Průměr šachtovitěho reakčního prostoru je 2 m a sypná výška katalyzátorového materiálu činí 4 m.

Při reakci vzniká plyn tohoto složení (vztaženo na suchý stav):

CO ₂	45,8 objemových %
CO	10,4 objemových %
H ₂	28,3 objemových %
CH ₄	14,4 objemových %
H ₂ S	0,1 objemových %
N ₂ + Ar	1,0 objemových %

který odchází z reaktoru pro dodatečné zplynování s teplotou 670 °C a neobsahuje již žádné vyšší uhlovodíky. Obsah vodní páry

ry v plynu je 0,7 Nm³/Nm³ suchého surového plynu. Po odstranění kysličníku uhlíčitěho a vodní páry se získá topný plyn o složení

CO	19,2 objemových %
H ₂	52,2 objemových %
CH ₄	26,6 objemových %
H ₂ S	0,2 objemových %
N ₂ + Ar	1,8 objemových %

s dolní mezi výhřevnosti 17 540 kJ/Nm³.

Příklad 2

Při uspořádání jako v příkladu 1 a za jinak stejných podmínek se zplynuje uhlí o složení

C	63,9 hmot. %
H	4,1 hmot. %
O	7,3 hmot. %
N	1,0 hmot. %
S	1,4 hmot. %
popeloviny	22,3 hmot. %

s dolní mezi výhřevnosti 25 120 kJ/kg, vzduchem v množství 1500 Nm³/t uhlí a vodní párou v množství 0,42 kg/Nm³ vzduchu za tlaku 2 MPa.

Vznikne 2 700 Nm³ surového plynu/t uhlí o teplotě 585 °C a složení (vztaženo na suchý stav)

CO ₂	10,6 objemových %
CO	21,3 objemových %
H ₂	19,8 objemových %
CH ₄	4,2 objemových %
C _n H _m	0,3 objemových %
N ₂	43,5 objemových %
H ₂ S	0,3 objemových %

a kromě toho 0,11 Nm³ vodní páry/Nm³ suchého surového plynu. Při ochlazení na teplotu 25 °C by se na 1 t uhlí získaly tyto vedlejší produkty:

dehet, olej a plynový (karbonizační) benzin	37,1 kg
fenoly	2,6 kg
mastné kyseliny	0,6 kg
čpavek	3,3 kg

Tento plyn se jako v příkladu 1 vede bez ochlazení přímo do šachtovitěho reaktoru pro dodatečné zplynování a tam se dodatečně zplynuje. Jako katalyzátoru se používá komerčně dostupného niklového katalyzátoru, obsahujícího 25 hmotnostních % niklu na nosiči tvořeném kysličníkem křemičitým v podobě tablet o velikosti 6 × 6 mm. Vznikne plyn, který neobsahuje vyšší uhlovodíky a má toto složení:

CO ₂	13,8 objemových %
CO	17,9 objemových %
H ₂	16,0 objemových %

CH ₄	9,8 objemových %
N ₂	42,2 objemových %
H ₂ S	0,3 objemových %;

kromě toho ještě obsahuje 0,1 Nm³ vodní páry/Nm³ suchého plynu. Po odstranění kyslíčnicku uhlíčitého a vodní páry se získá topný plyn níže uvedeného složení

CO	20,8 objemových %
H ₂	18,6 objemových %
CH ₄	11,4 objemových %
N ₂	48,9 objemových %
H ₂ S	0,3 objemových %

s dolní mezí výhřevnosti 8680 kJ/Nm³.

Příklad 3

Do tlakového zplynovače s odváděním kapalné strusky o středním průměru 1,8 m, v němž se udržuje tlak 2,5 MPa, se hodinově vnáší 17 t uhlí. Uhlí má níže uvedené složení, vztaženo na suchý stav po odečtení popelovin:

C	78,99 hmotnostních %
H	5,25 hmotnostních %
O	8,75 hmotnostních %
N	1,37 hmotnostních %
S	0,43 hmotnostních %
Cl	0,38 hmotnostních %.

Dolní mez výhřevnosti tohoto uhlí je 29 490 kJ/kg, obsah popelovin činí 4,83 hmotnostních %.

Jako zplynovací prostředky se do zplynovače přivádí na 1 t uhlí 350 Nm³ kyslíku a na 1 Nm³ kyslíku 1,1 kg vodní páry. Vyrobený surový plyn, který se získává v množství 1 890 Nm³/h (počítáno na suchý stav), má toto složení:

CO ₂	2,3 objemových %
CO	58,2 objemových %
H ₂	29,3 objemových %
CH ₄	6,8 objemových %
C _n H _m	0,6 objemových %
H ₂ S	0,1 objemových %
N ₂ + Ar	2,7 objemových %.

Kromě toho obsahuje ještě 0,12 Nm³ vodní páry na 1 Nm³ suchého plynu. Surový plyn odchází ze zplynovače s teplotou 650 °C.

Při ochlazení surového plynu na teplotu 25 °C by se na 1 000 Nm³ suchého surového plynu získaly tyto vedlejší produkty:

dehet	39,0 kg
olej	8,3 kg
benzín	9,8 kg
čpavek	2,7 kg
fenoly	2,3 kg
mastné kyseliny	3,4 kg

V reaktoru pro dodatečné zplynování, po-

psaném v příkladu 1, se surový plyn nechá bez ochlazení reagovat s vodní párou v množství 0,76 kg/Nm³ surového plynu. Reaktor je přibližně z poloviny naplněn aktivním koksem o středním průměru 30 mm. Průměr reakčního prostoru je 2 m a sypná výška koksového katalyzátoru činí 4 m.

Plyn, odcházející z dodatečného zplynování, má teplotu 670 °C a toto složení:

CO ₂	33,6 objemových %
CO	10,8 objemových %
H ₂	32,0 objemových %
CH ₄	21,0 objemových %
H ₂ S	0,1 objemových %
N ₂ + Ar	2,5 objemových %

dolní mez výhřevnosti 12 730 kJ/Nm³.

Tento výsledný plyn neobsahuje kondenzovatelné uhlovodíky. V kotlích na odpadních teplo a v chladičích se tento plyn ochladí až na teplotu 30 °C a potom se při teplotě přibližně -25 °C odsílí práním kapalným methanolem, přičemž se odstraní i kyslíčnick uhlíčitý. Takto zpracovaný plyn má výhřevnost 19 160 kJ/Nm³ při tomto složení:

CO	16,3 objemových %
H ₂	48,2 objemových %
CH ₄	31,7 objemových %
N ₂ + Ar	3,8 objemových %

Tento plyn se použije pro syntézu methanolu.

Příklad 4

Opakuje se tlakové zplynování uhlí, popsané v příkladu 3. K surovému plynu, který přitom vzniká, se navíc na 1 Nm³ přidává 0,28 Nm³ kyslíku a 0,8 kg vodní páry, k tomu uhelný prach v množství 300 kg na 1 tunu kusového paliva z tlakového zplynování uhlí a o zrnění v rozmezí od 0,03 do 0,3 mm. Elementární analýza uhelného prachu odpovídá elementární analýze uhlí v příkladu 3.

Surový plyn, kyslík, vodní pára a uhelný prach se nechají reagovat v dodatečném zplynování, jak jej bylo použito i v příkladu 3. Hydrogenační katalyzátor však sestává ze 3,5 hmotnostního % kobaltu a 10 hmotnostních % molybdenu na nosiči, tvořeném kyslíčnickem hlinitým, a má tvar kuliček o velikosti přibližně 5 mm.

Vyrobený plyn odchází z dodatečného zplynování s teplotou 950 °C a má toto složení:

CO ₂	20,7 objemových %
CO	32,2 objemových %
H ₂	45,0 objemových %
CH ₄	0,4 objemových %
H ₂ S	0,1 objemových %
N ₂ + Ar	1,6 objemových %

Aby se z takto vyrobeného plynu, získaného jako meziprodukt, vyrobil syntézní plyn,

podrobí se dalšímu zpracování, jak je popsáno v příkladu 3.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob úpravy surového plynu ze zplynování tuhých paliv, zejména uhlí, za tlaku v rozmezí od 0,5 do 15 MPa zplynovacími prostředky vedenými v protiproudu k palivu a obsahujícími volný kyslík a vodní páru, při němž se surový plyn, přicházející ze zplynování s teplotou v rozmezí od 350 do 800 °C, podrobí s veškerým svým obsahem uhlovodíků a vodní páry dodatečnému zplynování, vyznačující se tím, že se surový plyn bezprostředně po zplynění dodatečně zplynuje bez přidání kyslíku za tlaku v přítomnosti hydrogenačního katalyzátoru.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že k dodatečnému zplynování se k surovému plynu přidají plyny prosté volného kyslíku.

3. Způsob podle bodů 1 nebo 2, vyznačující se tím, že hydrogenační katalyzátor je upraven v pevném loži.

4. Způsob podle bodů 1 nebo 2, vyznačující se tím, že hydrogenační katalyzátor je ve vířivé vrstvě.

5. Způsob podle bodů 1 až 4, vyznačující se tím, že se použije hydrogenačního katalyzátoru obsahujícího 3 až 10 hmotnostních procent kobaltu.

6. Způsob podle bodu 5, vyznačující se tím, že se použije hydrogenačního katalyzátoru

obsahujícího kromě nejméně jedné aktivní složky i 5 až 15 hmotnostních % molybdenu.

7. Způsob podle bodů 1 až 6, vyznačující se tím, že se použije hydrogenačního katalyzátoru, sestávajícího z kysličníku křemíku, hořčíku, vápníku, železa, sodíku, draslíku a wolframu nebo obsahujícího jako základní látku koks nebo sestávajícího z koksu.

8. Způsob podle bodů 1 až 7, vyznačující se tím, že se použije katalyzátoru, k němuž se přidá montmorillonit, na nějž bylo působeno zředěnou kyselinou.

9. Způsob podle bodů 1 až 8, vyznačující se tím, že se použije hydrogenačního katalyzátoru obsahujícího jako aktivní složku nikl, s výhodou v množství od 5 do 40 hmotnostních %.

10. Způsob podle bodů 1 až 9, vyznačující se tím, že se z vyrobeného plynu po dodatečném zplynování odstraní sloučeniny síry, zejména sirovodík.

11. Způsob podle bodů 1 a 10, vyznačující se tím, že se vyrobený plyn z dodatečného zplynování po odstranění síry methanizuje.

12. Způsob podle bodů 1 až 11, vyznačující se tím, že se k surovému plynu před dodatečným zplynováním přimísí uhlovodíky a/nebo prášková paliva o zrnění menším než 2 mm.