



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

250398

(11)

(B1)

{51} Int. Cl.⁴
C 10 K 3/02

[22] Přihlášeno 14 08 85

[21] (PV 5878-85)

[40] Zveřejněno 18 09 86

[45] Vydáno 15 07 88

(75)

Autor vynálezu

SOKOL LUDVÍK ing. CSc., LITVÍNOV, LOUKOTA JIŘÍ,
DOMALÍP VRATISLAV ing., VRZÁŇ JOSEF, JANÁČEK LEOŠ ing. CSc.,
MOST

(54) Způsob nízkoteplotní konverze oxidu uhelnatého

1

2

Způsob nízkoteplotní konverze oxidu uhelnatého, obsaženého spolu s oxidem uhličitým v plynné směsi vedle převážně vodíku a řádově 10^{-1} ppm sirných sloučenin vodní parou na vodík a oxid uhličitý na nízkoteplotním konverzním katalyzátoru obsahujícím jako aktivní složku měď Cu spolu s oxidem zinečnatým ZnO, při němž vstupní plyn vstupuje nejprve na předřazený nízkoteplotní konverzní katalyzátor, případně ve směsi se sorbentem ZnO, načež vstupuje na vlastní konverzní katalyzátor, jehož obsah je v poměru k předřazení vrstvě 8:1 až 2:1, přičemž konverze probíhá při teplotách 180 až 220 °C, objemové rychlosti 1 000 až 3 500 h⁻¹ suchého plynu s obsahem kyslíčniku uhelnatého a uhličitého do 10 % mol. a zbytek převážně vodík a při poměru páry ku plynu pod 0,35 m³/m³_n.

Vynález se týká způsobu nízkoteplotní konverze plynu s obsahem oxidu uhelnatého.

Nízkoteplotní konverze plynů s obsahem oxidu uhelnatého CO, s nízkým obsahem sirných sloučenin a za nepřítomnosti sloučenin chloru, se průmyslově provádí na katalyzátorech, jejichž aktivní složkou je měď Cu. Obsah sirných sloučenin, které jsou pro tento katalyzátor jedem, se obvykle může pohybovat do 0,5 ppm obj. a vlastní katalyzátor se obvykle chrání předřazeným sorbentem na bázi oxidu zinečnatého ZnO. Odolnost katalyzátorů na bázi Cu je do jisté míry ovlivněna i obsahem ZnO v samotném katalyzátoru, který vytváří určitou vnitřní ochranu.

V průmyslové praxi jsou v procesním plynu vyráběném zplyňováním ropných zbytků nebo uhlí kromě sirovodíku obsaženy další sloučeniny síry typu sulfidu R₂S, hydrosulfidu RSH a sirouhlíku CS₂, které se při teplotě v rozmezí 180 až 220 °C na sorbentu ZnO nezachycují a pronikají do lože konverzního katalyzátoru, kde se zvýšením teploty, které probíhá při konverzní reakci rozkládají nebo zachycují na aktivních centrech mědi a katalyzátor tak dezaktivují. Regenerace konverzních katalyzátorů dezaktivovaných sirnými sloučeninami je buď nemožná, nebo velmi obtížná a neskýtá záruku dosažení provozně vyhovující aktivity katalyzátoru. Z výše uvedených skutečností je zřejmé, že k poklesu aktivity katalyzátoru dochází jak v případech, kdy je katalyzátor chráněn vrstvou sorbentu ZnO ve vstupní části reaktoru, tak v případech, kdy jsou vlastním konverznímu reaktoru předřazeny absorbery s náplní ZnO.

Postupnou dezaktivací se snižuje objem katalyzátorové náplně účastnící se reakce, zvyšuje se spotřeba procesní páry k potřebnému sycení plynu, nutnému pro dosažení dostatečného stupně konverze, snižuje se prosazení procesního plynu. Soubor těchto nepříznivých vlivů omezuje životnost náplně katalyzátoru, což má nepříznivý vliv při pevně stanovených opravářišských cyklech odstavení celé technologické linky výroby vodíku nebo/a syntézních plynů.

Při obsahu sirných sloučenin v rozmezí 0,2 až 0,5 ppm obj. v procesním plynu nejsou vhodné ani v průmyslové praxi používané regenerovatelné katalyzátory na bázi Cu — Cr, které jsou vhodné zejména pro konverzi plynů s obsahem sloučenin chloru, v kterých však obsah sloučenin síry nepřevyšuje hodnotu 0,1 ppm obj. Při vyšších obsazích sirných sloučenin probíhá dezaktivace těchto katalyzátorů velmi rychle a cyklus regenerace, spočívající v tepelné oxidaci těchto sloučenin směsí vodní páry a definovaného množství kyslíku v oblasti teplot 100 až 350 °C, je nutné provádět neúměrně často.

Bylo již navrženo používání provozně již exploatovaných neregenerovatelných kataly-

zátorů na bázi mědi pro zachycování sirných sloučenin a byla potvrzena nejen možnost jejich využití pro zachycování sirných sloučenin, ale byly získány i informace o vlivu zbytkové aktivity těchto katalyzátorů na produktivitu, případně na stupeň konverze oxidu uhelnatého v reaktorovém systému, který se skládá ze dvou hlavních paralelně zařazených reaktorů pro konverzi oxidu uhelnatého s třemi předřazenými předreaktory pro zachycování katalytických jedů, z nichž jsou trvale dva zařazeny do výrobní linky.

Takovéto uspořádání umožňuje separátní výměnu náplně vždy u jednoho z předreaktorů, jehož náplň je již dezaktivována, bez omezení výroby na technologické lince. Zjištěné výhody nebylo možné ekonomicky plně využít pro relativně rychlou dezaktivaci již částečně dezaktivovaných katalyzátorů; kromě toho opakované používání katalyzátorů klade značné nároky na jejich mechanickou pevnost, která u těchto druhů nebývá vždy vyhovující.

Nyní bylo zjištěno, že tyto nevýhody lze odstranit a dosáhnout prodloužení provozního cyklu způsobu nízkoteplotní konverze oxidu uhelnatého vodní parou za současného zvýšení výkonu linky nebo snížení výstupního obsahu oxidu uhelnatého bez zvýšení přídatku procesní páry způsobem podle vynálezu.

Způsob nízkoteplotní konverze oxidu uhelnatého, obsaženého spolu s oxidem uhličitým v plynné směsi vedle převážně vodíku a řádově 10⁻¹ ppm sirných sloučenin, vodní parou na vodík a oxid uhličitý na nízkoteplotním konverzním katalyzátoru obsahujícím jako aktivní složku měď Cu spolu s oxidem zinečnatým ZnO spočívá podle vynálezu v tom, že vstupní plyn vstupuje nejprve na nejméně jednu z dvou předřazených paralelně uspořádaných vrstev nízkoteplotního katalyzátoru na bázi Cu s obsahem ZnO případně katalyzátoru na bázi Cu s obsahem ZnO ve směsi se sorbentem ZnO v poměru 2,5 až 4, výhodně 4 : 1, načež vstupuje po případném ochlazení na vlastní konverzní katalyzátor, jehož obsah je v poměru k předřazené vrstvě katalyzátoru 8 : 1 až 2 : 1 výhodně 4 : 1, přičemž konverzní reakce probíhá za vstupní teploty 180 až 220 °C, při objemové rychlosti 1 000 až 3 500 h⁻¹ suchého plynu, obsahujícího nejvýše 10 % mol. oxidu uhelnatého CO a oxidu uhličitého CO₂ v součtu a zbytek převážně vodík a při poměru páry ku plynu 0,35 m³/m³. Navíc lze probíhající na předřazené vrstvě využít ke zvýšení poměru páry ku plynu odpařením parního kondenzátu a tím k vytvoření příznivějších termodynamických podmínek v hlavní vrstvě konverzního katalyzátoru.

Výhody tohoto uspořádání nízkoteplotní konverze oxidu uhelnatého spočívají v tom, že vyšší objem katalyzátorové náplně u-

možňuje zvýšit prosazení procesního plynu o 5 až 20 % při stejném stupni konverze oxidu uhelnatého, na katalyzátoru v předřazené vrstvě, která se uskutečňuje formou předřazených paralelně zařazených reaktorů, jsou odstraněny z procesního plynu sloučeniny síry včetně těch, které se na sorbentu typu ZnO nezachycují a které dříve dezaktivovaly náplň hlavního konverzního reaktoru.

Katalyzátorovou náplň předreaktorů lze podle provozních okolností a potřeb využívat buď po celou provozní dobu hlavní reaktorové náplně, nebo až v poslední fázi životnosti hlavní reaktorové náplně, kdy je nutné nebo žádoucí prodloužit provozní cyklus celé výrobní linky, nebo ji lze vyměnit separátně po její dezaktivaci bez nutnosti odstavení výrobní linky.

Cyklus výměn náplní předreaktorů a vhodnou kombinaci této náplně lze stanovit a provádět operativně v závislosti na případně proměnlivém obsahu sirných sloučenin. Provozní cyklus hlavního konverzního reaktoru se prodlouží o 10 až 50 %, tj. až na dobu přípustnou pro předepsanou revizi tlakové nádoby reaktoru.

Další výhodou způsobu podle vynálezu je skutečnost, že při odběru tepla z plynu me-

zi předreaktorem a hlavním reaktorem se snížením teploty plynu vstupujícího do hlavního reaktoru dosáhne termodynamicky výhodnější dvoustupňové konverze oxidu uhelnatého.

Při dvoustupňové konverzi oxidu uhelnatého se dosáhne snížení spotřeby technologické páry o 5 až 10 %, nebo se zvýší stupeň konverze oxidu uhelnatého o 0,05 až 0,15 % mol. při stejné spotřebě technologické páry, což ve svém důsledku odpovídá 0,15 až 0,45 % mol, zvýšení výroby vodíku, který by se spotřebovával pro hydrogenaci oxidu uhelnatého.

Způsob podle vynálezu je osvětlen následujícími příklady.

Příklad 1

Na dvou provozních linkách nízkoteplotní konverze oxidu uhelnatého byl zpracován procesní plyn stejného složení, přičemž na první provozní lince byl předreaktor naplněn sorbentem na bázi ZnO, na druhé provozní lince byl předreaktor naplněn NT konverzním katalyzátorem s vysokou odolností vůči sirným sloučeninám. Mezi předreaktorem a hlavním reaktorem nebylo odebíráno teplo.

	původní uspořádání	uspořádání podle PV
Složení vstupního plynu:		
CO ₂ % mol.	2,5	2,5
CO % mol.	5,5	5,5
H ₂ % mol.	90,5	90,5
inerty % mol.	1,5	1,5
obsah souč. S ppm obj.	0,3	0,3
obsah slouč. Cl	neg.	neg.
Náplně reaktorů:		
Náplň předreaktorů m ³	5 m ³ sorbent ZnO (typ C7 2)	5 m ³ vysoceodolný NT katalyzátor (typ ICI 52—8)
náplň hlavních reaktorů m ³	20 m ³ NT katalyzátor (ICI 52—1)	20 m ³ NT katalyzátoru (ICI 52—1)
objemové zatížení h ⁻¹ prosazení procesním plynem m _n ³ · h ⁻¹	3 000	3 000
výstupní obsah CO % mol.	60 000	75 000
poměr vodní páry ku plynu m _n ³ /m _n ³	0,4	0,4
na počátku cyklu	0,25	0,25
na konci cyklu	0,31	0,31
teplota plynu na vstupu do předreaktoru °C		
na počátku cyklu	195	190
na konci cyklu	215	210
teplota plynu na vstupu do hl. reaktoru °C		
na počátku cyklu	195	220
na konci cyklu	215	215
Životnost náplní:		
předreaktor	1 rok	1,5 roku
hlavní reaktor	2 roky	3 roky

Příklad 2

Na dvou provozních linkách nízkoteplotní konverze oxidu uhelnatého byl zpracován procesní plyn stejného složení, přičemž na první lince byl do předreaktoru napl-

něn sorbent ZnO, na druhé provozní lince NT konverzní katalyzátor s vysokou odolností vůči sirným sloučeninám. Ke snížení teploty plynu na vstupu do hlavního konverzního reaktoru byl nastříkovan parní kondenzát.

	původní uspořádání	uspořádání podle PV
Složení vstupního plynu:		
CO ₂ % mol.	2,5	2,5
CO % mol.	5,5	5,5
H ₂ % mol.	90,5	90,5
inerty % mol.	1,5	1,5
obsah slouč. S ppm obj.	0,3	0,3
obsah slouč. Cl ppm obj.	neg.	neg.
Náplň reaktorů:		
předreaktor	5 m ³ sorbent ZnO (typ C7.2)	5 m ³ NT katal. (typ C 18 HCS)
hlavní reaktor	20 m ³ NT katal.	20 m ³ NT katal. (typ C 18 HCS)
Objemové zatížení h ⁻¹	3 000	2 400
Prosazení procesním plynem m _n ³ · h ⁻¹	60 000	60 000
Výstupní obsah CO % mol.	0,4	0,25
Poměr vodní páry ku plynu m _n ³ /m _n ³ na počátku cyklu	0,25	0,25
na konci cyklu	0,31	0,31
Teplota plynu na vstupu do předreaktoru °C		
na počátku cyklu	195	185
na konci cyklu	215	210
Zvýšení poměru páry ku plynu před hlavním reaktorem nástříkem kondenzátu m _n ³ /n ³	—	0,02
teplota plynu na vstupu do hlavního reaktoru		
na počátku cyklu °C	105	190
na konci cyklu °C	215	210
Životnost náplní:		
předreaktor	1 rok	1,5 roku
hlavní reaktor	2 roky	3,5 roku
Snížení spotřeby H ₂ na metanizaci při nižším obsahu CO		2 200 · 10 ³ m _n ³ ročně

Příklad 3

Předreaktor s kombinovanou náplní Cu katalyzátoru a ZnO sorbentu.

Složení vstupního plynu je shodné se složením uvedeným v příkladu 2 s výjimkou obsahu sirných sloučenin, který byl 0,4 ppm.

Náplň reaktorů:

předreaktor	1 m ³ sorbentu ZnO (C7.2) 4 m ³ nízkoteplotní konverzní katal. (typ K3—110)
hlavní reaktor	20 m ³ NT katalyzátor C18 HCS
objemové zatížení h ⁻¹	2 500
procesní plyn m _n ³ /h	60 000
výst. obsah CO % mol.	0,27
poměr vodní páry/plyn m ³ /m ³	
na počátku cyklu	0,25
na konci cyklu	0,33
teplota plynu °C	
vstup do předreaktoru	
na začátku cyklu	185
na konci cyklu	212
teplota plynu na vstupu	
do hlavního reaktoru °C	
na počátku cyklu	189
na konci cyklu	210
životnost náplně roky	
předreaktor	1,5
hlavní reaktor	3,5
snížení spotřeby H ₂ na	2 × 10 ⁶
metanaci při nižším obsahu CO (m _n ³ /rok)	

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob nízkoteplotní konverze oxidu uhelnatého, obsaženého spolu s oxidem uhličitým v plynné směsi vedle převážně vodíku a řádově 10⁻¹ ppm sirných sloučenin, vodní párou na vodík a oxid uhličitý na nízkoteplotním konverzním katalyzátoru obsahujícím jako aktivní složku měď Cu spolu s oxidem zinečnatým ZnO vyznačený tím, že vstupní plyn vstupuje nejprve na nejméně jednu z nejméně dvou předřazených vrstev nízkoteplotního katalyzátoru na bázi Cu s obsahem ZnO, případně katalyzátoru na bázi Cu s obsahem ZnO ve směsi se

sorbentem ZnO v poměru 2,5 až 4, výhodně 4 : 1, načež vstupuje po případném ochlazení na vlastní konverzní katalyzátor, jehož obsah je v poměru k předřazené vrstvě katalyzátoru 8 : 1 až 2 : 1, výhodně 4 : 1, přičemž konverzní reakce probíhá za vstupní teploty 180 až 220 °C, při objemové rychlosti 1 000 až 3 500 h⁻¹ suchého plynu, obsahujícího nejvýše 10 % mol. oxidu uhelnatého CO a oxidu uhličitého v součtu a zbytek převážně vodík a při poměru páry ku plynu pod 0,35 m³/m_n³.