

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

232767
(11) (B1)



URAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 30 03 81
(21) (PV 4299-82)

(40) Zveřejněno 17 07 84

(45) Vydáno 15 01 87

(51) Int. Cl.³
C 01 B 3/58

(75)

Autor vynálezu

LOUKOTA JIŘÍ, MOST, KUBIČKA RUDOLF doc. ing. CSc., LITVÍNOV,
DOMALÍP VRATISLAV ing., BRZOBOHATÝ PAVEL ing., MOST

(54) Způsob dočišťování surového vodíku

1

2

Vynález se týká dočišťování surového vodíku, získaného nízkoteplotní konverzí a následujícím vypíráním kysličníku uhličitěho metanizací na obsah do 10 ppm za přítomnosti rutheniového katalyzátoru. Metanizace probíhá v rozmezí vstupní teploty 160 až 200 °C a výstupní teploty nad 300 °C až 340 °C při objemové rychlosti 5000 až 25 000 nm³ surového vodíku na 1 m³ metanizačního katalyzátoru za hodinu, nebo výstupní teploty do 340 °C při objemové rychlosti vyšší než 20 000 až 25 000 nm³ surového vodíku na 1 m³ metanizačního katalyzátoru za hodinu.

Vynález se týká způsobu čištění surového vodíku na zbytkový obsah kysličníků uhlíku na hodnotu pod 10 ppm obj. kysličníků uhlíku metanizací.

Surový vodík, získaný po vysokoteplotní a nízkoteplotní konverzi a vypírce kysličníku uhlíčitého, se dočišťuje metanizací, při které se odstraní obsažené kysličníky uhlíku a případně obsažený kyslík.

Jako metanizační katalyzátor se dosud většinou používá katalyzátor, ve kterém je aktivní složkou nikl. Dostatečná reakční rychlost se u metanizačního niklového katalyzátoru dostavuje v teplotním rozmezí 270 až 600 °C, výhodně v rozmezí 290 až 380 °C. Při dočišťování surového vodíku obsahujícího 0,1 až 0,5 % kysličníku uhlíčitého a 0,2 až 1 % kysličníku uhelnatého se obvykle pracuje při objemové rychlosti v rozmezí 2000 až 7000 nm³ surového vodíku na 1 m³ metanizačního katalyzátoru za hodinu. Při tom se zbytkový obsah kysličníků uhlíku sníží na hodnotu pod 10 ppm obj.; současně se odstraní případně přítomný kyslík. Reakční teplo se na instalovaném zařízení zčásti využívá k předehřevu vstupujícího surového vodíku a zčásti, vzhledem k vysoké teplotě 300 až 390 °C, uniká do okolí, přestože zařízení je tepelně izolováno. Jen malý podíl tepla se odvádí v koncových dochlazovačích vyčištěného technického vodíku.

Surový vodík po předehřátí ve výměníku je nutné předehřívát v instalovaném elektrickém ohříváči. Před uvedením metanizační jednotky do provozu se musí naplněný niklový katalyzátor redukovat, a to vyžaduje další elektrickou energii po dobu 12 až 24 hodin, než se metanizační zařízení uvede do provozu. Nevýhodou niklového katalyzátoru také je, že při nižší teplotě, například 100 až 160 °C vzniká toxický tetrakarbonyl niklu a dochází tedy k úniku niklu z

katalyzátoru. Nyní byl nalezen způsob dočišťování surového vodíku na zbytkový obsah kysličníků uhlíku na hodnotu do 10 ppm objemových kysličníků uhlíku metanizací za přítomnosti katalyzátoru na bázi ruthenia, při němž metanizace probíhá v rozmezí vstupní teploty 160 až 200 °C a výstupní teploty nad 300 °C až 340 °C při objemové rychlosti 5000 až 25 000 nm³ surového vodíku na 1 m³ metanizačního katalyzátoru za hodinu nebo výstupní teploty do 340 °C při objemové rychlosti vyšší než 20 000 až 25 000 nm³ surového vodíku na 1 m³ metanizačního katalyzátoru za hodinu.

Při provozování tohoto způsobu lze v instalovaném metanizačním zařízení výrazně snížit potřebu elektrické energie a instalovaný elektrický předehříváč vyřadit téměř úplně z provozu. Ztráta tepla do okolí se podstatně sníží. Při dočišťování stejného množství surového vodíku lze uložit do stávajících metanizačních reaktorů méně katalyzátoru nebo zvýšit kapacitu instalovaného zařízení.

Při zachování stávajících podmínek provozování včetně rychlosti proudění dočišťovaného vodíku se zvýší kapacita instalovaného zařízení o cca 30 %. Při záměně potrubí za potrubí o větším průměru se kapacita zvýší až o 100 %.

Při aplikaci metanizačního katalyzátoru na bázi ruthenia se zkrátí doba najíždění o 12 až 24 hodin.

Příklad 1

Do stávajícího metanizačního reaktoru, do kterého se plnilo 9 m³ niklového katalyzátoru, bylo vloženo 5 m³ rutheniového katalyzátoru. Instalovaný elektrický předehříváč měl příkon 544 kW. Průběh metanizace s rutheniovým katalyzátorem v porovnání s niklovým katalyzátorem byl následující:

Metanizace	Niklový katalyzátor	Rutheniový katalyzátor
Množství surového vodíku (nm ³ · h ⁻¹)	51 200	51 200
Složení vstupního plynu (% objemu)		
CO ₂	0,3	0,3
CO	0,4	0,4
H ₂	97,65	97,65
inerty	1,35	1,35

Metanizace	Niklový katalyzátor	Rutheniový katalyzátor
Objemová rychlost ($\text{nm}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$)	5688	10 240
Vstupní teplota ($^{\circ}\text{C}$)	295	190
Výstupní teplota ($^{\circ}\text{C}$)	341	237
Zbytkový obsah v dočišťova- ném vodíku (ppm obj.)		
CO ₂	2	pod 1
CO	1	pod 1
Dodávka el. energie na 1000 nm^3 vstupního plynu (kWh)	5,86	—
Spotřeba chladicí vody v kon- covém chladiči (m^3 na 1000 metrů krychlových vstupního plynu)	2,34	1,66

Při zvýšení množství vstupního surového vodíku na $62\,000 \text{ nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ se zbytkový obsah kysličníků uhlíku nezměnil. Toto zvýšení provozně lze využít v období, kdy je přebytek surového vodíku, nebo se sníží jeho spotřeba pro jiné účely.

Při používání niklového katalyzátoru je nutné zachovat prosazení plynů katalyzátorem, a to znamená, že v obdobných případech je nutno skutečnou výrobu vodíku a syntézních plynů snižovat.

Příklad 2

Do instalovaného metanizačního reaktoru, do kterého se plnilo 9 m^3 niklového katalyzátoru a maximálně metanizovalo $53\,000$ metrů krychlových surového vodíku za ho-

dinu, bylo vloženo 5 nm^3 rutheniového metanizačního katalyzátoru a teplovýměnný systém byl upraven z hlediska změněných hydraulických poměrů při vyšším prosazení, také potrubí bylo zaměněno za větší poměr.

Vstupní surový vodík měl obdobné složení jako u příkladu 1. Množství metanizovaného plynu bylo postupně zvýšeno až na $110\,000 \text{ nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, a to bez nároku na dodávku elektrické energie pro ohřev. Reakční podmínky byly následující:

vstupní teplota	260 $^{\circ}\text{C}$
výstupní teplota	307 $^{\circ}\text{C}$
objemová rychlost ($\text{nm}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$)	22 000
obsah CO ₂ (ppm obj.)	2
obsah CO (ppm obj.)	1
ve výstupním plynu	

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob dočišťování surového vodíku na zbytkový obsah kysličníků uhlíku na hodnotu do 10 ppm obj. kysličníků uhlíku metanizací za přítomnosti katalyzátoru na bázi ruthenia, vyznačený tím, že metanizace probíhá v rozmezí vstupní teploty 160 až 200 stupňů Celsia a výstupní teploty nad 300 $^{\circ}\text{C}$

až teploty 340 $^{\circ}\text{C}$ při objemové rychlosti 5000 až 25 000 nm^3 surového vodíku na 1 m^3 metanizačního katalyzátoru za hodinu nebo výstupní teploty do 340 $^{\circ}\text{C}$ při objemové rychlosti vyšší než 20 000 až 25 000 nm^3 surového vodíku na 1 m^3 metanizačního katalyzátoru za hodinu.