



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

254627

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 10 K 1/34

(22) Přihlášeno 05 06 86

(21) PV 4150-86.P

(40) Zveřejněno 14 05 87

(45) Vydáno 15 09 88

(75)

Autor vynálezu

LOUKOTA JIŘÍ, VRZÁN JOSEF, MOST, KUBIČKA RUDOLF doc. ing. CSc.,
LITVÍNOV, BRZOBOHATÝ PAVEL ing., MOST

(54) Způsob předčištění generátorového plynu získaného zplyňováním
ropných a dehtových zbytků

Způsob předčištění generátorového plynu získaného zplyňováním ropných a dehtových zbytků parciální oxidací kyslíkem a vodní parou, při kterém se při katalytické hydrolýze karbonylsulfidu na prvním katalytickém loži obsahujícím katalyzátor typu Co/Mo/Al₂O₃ a na druhém katalytickém loži obsahujícím Al₂O₃ současně odstraňují obsažené karbonyly železa a niklu na zbytkovou hodnotu menší než 1 až 2 mg Fe a Ni na m_n³ generátorového plynu spočívá v tom, že hydrolýza karbonylsulfidu a odstraňování karbonylů železa a niklu probíhá při teplotě 170 až 250 °C, při současném zvýšení obsahu páry v generátorovém plynu na hodnotu 15 až 20 g H₂O na m_n³, přičemž se úsady z rozkladu obou karbonylů odstraňují z prvního katalyzátorového lože za provozu ostatních částí technologického celku předčištění

Vynález se týká způsobu předčištění generátorového plynu získaného zplyňováním ropných a dehtových zbytků parciální oxidací kyslíkem a vodní parou od karbonylů niklu a železa.

Při zplyňování ropných a dehtových zbytků parciální oxidací kyslíkem a vodní parou se získá surový generátorový plyn, který je výchozí surovinou pro výrobu vodíku a pro výrobu syntézních plynů určených k syntéze čpavku, metanolu, oxonaci olefinů apod.

Surový generátorový plyn vystupující z tlakových generátorů pracujících např. při 3,5 MPa se nejprve zbavuje obsažených sazí tlakovou vypírkou vodou a v dalších stupních se odstraní obsažený kyanovodík, sirovodík a karbonylsulfid. Je obvyklé, že takto předčištěný generátorový plyn je zbaven sirných sloučenin na hodnotu nižší než 25 mg/m_n^3 .

Surový generátorový plyn obsahuje jako nečistotu také karbonyly železa a niklu. Jejich vzniku při vlastním zplynění a při úpravě generátorového plynu nelze zabránit. Při zplyňování ropných zbytků obsahuje vyrobený generátorový plyn např. 3 až 10 mg Fe/m_n^3 jako pentakarbonyl železa a 1 až 5 mg Ni/m_n^3 jako tetrakarbonyl niklu. Oba karbonyly procházejí s generátorovým plynem při jeho čištění, jako je vypírka sazí tlakovou vodou, vypírka kyanovodíku tlakovou studenou vodou, při selektivní vypírce sirovodíku a částečně i při hydrolýze karbonylsulfidu na katalyzátorové výplni, tvořené kysličníkem hlinitým. Dosud je obvyklé, že předčištěný generátorový plyn určený k výrobě vodíku se vede do úseku vysokoteplotní a nízkoteplotní konverze kysličníku uhelnatého.

V zařízení vysokoteplotní konverze se vstupující generátorový plyn ohřeje na 300 až 350°C a vstupuje na konverzní katalyzátor typu Fe-Cr. V horních vrstvách této katalytické náplně probíhá nejen konverze kysličníku uhelnatého s obsaženou vodní parou, ale nastane i úplný rozpad obsažených karbonylů železa a niklu. Zplodiny z tohoto rozkladu obou karbonylů se usazují v katalytické náplni, zanášejí ji a postupně zvyšují tlakovou ztrátu výrobního zařízení. To znamená, že se musí snížit množství prosazovaného generátorového plynu a že se musí častěji vyměňovat náplň konverzního katalyzátoru, což je nežádoucí.

Nyní bylo zjištěno, že lze tyto potíže odstranit, jestliže se obsah karbonylů železa a niklu v generátorovém plynu vstupujícím do vysokoteplotní konverze kysličníku uhelnatého podstatně sníží a to na hodnotu pod 1 až 2 mg Fe a Ni/m_n^3 vstupujícího generátorového plynu. Bylo zjištěno, že tohoto snížení lze dosáhnout v instalovaném zařízení, určeném k hydrolýze karbonylsulfidu, přičemž se změní reakční podmínky tak, že kromě hydrolýzy karbonylsulfidu vodní parou nastává i termický rozklad obsažených karbonylů niklu a železa.

Způsob předčištění generátorového plynu získaného zplyňováním ropných a dehtových zbytků parciální oxidací kyslíkem a vodní parou, při kterém se při katalytické hydrolýze karbonylsulfidu na prvním katalytickém loži obsahujícím katalyzátor typu Co, Mo/ Al_2O_3 a na druhém katalytickém loži obsahujícím Al_2O_3 současně odstraňují obsažené karbonyly železa a niklu na zbytkovou hodnotu menší než 1 až 2 mg Fe a Ni na m_n^3 generátorového plynu spočívá podle vynálezu v tom, že hydrolýza karbonylsulfidu a odstraňování karbonylů železa a niklu probíhá při 170 až 250°C , výhodně při 190 až 220°C při současném zvýšení obsahu páry v generátorovém plynu na hodnotu 15 až $20 \text{ g H}_2\text{O}$ na m_n^3 , a úsady z rozkladu obou karbonylů se odstraňují z prvního katalyzátorového lože za provozu ostatních částí technologického celku předčištění, přičemž generátorový plyn prochází mimo katalyzátorové lože nejvýše po 72 h za 3 až 5 měsíců.

Dosud se hydrolýza karbonylsulfidu provádí tak, že se generátorový plyn, který projde prvním stupněm selektivní vypírky sirovodíku pomocí alkazidového louhu DIK, přičemž se obsah sirovodíku sníží z hodnoty 8 g/m_n^3 na hodnotu 250 mg/m_n^3 nasytí vodní parou asi při 70°C a po předehřátí se vede nejprve na 1. lože katalyzátoru typu Co/Mo/ Al_2O_3 a poté na 2. lože katalyzátoru naplněné tvarovaným Al_2O_3 . Obsažený sirovodík se pak vypírá ve druhém stupni vypírky alkazidovým louhem DIK na zbytkovou hodnotu 25 mg/m_n^3 .

Podle nového technologického uspořádání se nyní hydrolýza karbonylsulfidu provádí při 170 až 250 °C, s výhodou při 190 až 220 °C. Zvýšení reakční teploty umožní výrazně snížit obsah karbonylů železa a niklu. Na pokles obsahu karbonylů lze usuzovat i z hodnoty rovnovážné konstanty K_p v závislosti na teplotě:

$$K_p = \frac{P_{Ni(CO)_4}}{P_{CO}^4} \quad ^\circ C$$

$1,91 \times 10^{-3}$	150
$3,98 \times 10^{-5}$	200
$1,78 \times 10^{-6}$	250

Průběh hydrolýzy karbonylsulfidu, podle dosud zavedeného postupu a podle nově navrženého postupu, při kterém se odstraní z převážné části i obsažené karbonyly železa a niklu je následující:

Složení vstupního generátorového plynu

obsah CO_2	4 % mol.
obsah CO	48
obsah H_2	46,5
inerty	1,5
obsah H_2S	8 g/m ³ _n
za 1. stupeň praní	250 mg/m ³ _n
za 2. stupeň praní	23 mg/m ³ _n
obsah karbonylsulfidu vstup	520 mg/m ³ _n

	dosavadní uspořádání	nové uspořádání
množství generátorového plynu m ³ /h	72 000	72 000
pracovní tlak, MPa	3,15	3,15
nasycení vodní parou g H_2O /m ³ _n	10	19
teplota při hydrolýze COS °C	150	200
množství katalyzátoru v 1. loži m ³	3,15	3,5
v 2. loži	16	20
zbytkový obsah COS ppm vol.	7	7
obsah karbonylů jako Fe/m ³ _n	3,5	0,15
jako Ni/m ³ _n	1,5	0,1
výměna katalyzátoru v 1. loži	při zarážce	podle potřeby za provozu např. po 4 měsících

Z uvedených údajů je zřejmé, že se převážná část karbonylů odstraní na náplni určené k hydrolýze karbonylsulfidu. Aby vzniklé úsady nezvyšovaly tlakovou ztrátu zařízení a nevynucovaly snižovat množství prosazovaného generátorového plynu byla provedena tato opatření:

- obě katalyzátorová lože předčištěná generátorovým plynem a hydrolýzou karbonylsulfidu byla zapojena tak, že lze za provozu podle potřeby vyčlenit z provozu 1. lože naplněné katalyzátorem typu Co/Mo/Al₂O₃ a vyměnit zanesenou náplň za čerstvou a to bez odstavení celé výroby. Při výměně katalyzátoru v prvním reaktoru tj. při výměně 3,5 m³ katalyzátoru, které se provádí podle potřeby např. jednou za 4 měsíce a které trvá 3 dny tj. 72 h se dočišťuje generátorový plyn jen na katalyzátorové náplni v druhém reaktoru. Oproti dřívějšímu stavu byla ale katalyzátorová náplň v druhém reaktoru zvýšena z 16 m³ na 20 m³. Celkový objem

katalyzátorové náplně je tedy i při vyčlenění prvního reaktoru 20 m^3 , tedy o něco málo větší než při dřívějším uspořádání, kdy náplň v obou reaktorech byla $19,5 \text{ m}^3$. Hlavní množství úsad z rozkladu karbonylů železa a niklu se usazuje v prvním reaktoru. Při výměně katalyzátoru v prvním reaktoru třikrát za rok (tj. $3 \times 3 \times 24 = 216$ hodin), je tedy zatěžován druhý reaktor surovým generátorovým plynem po dobu 216 hodin. Za tuto dobu projde druhým reaktorem $72\,000/\text{m}_n^3 \times 216$, tj. $15,552 \text{ mil}/\text{m}_n^3$ plynu a v druhém reaktoru se zachytí úsady odpovídající asi $73,87 \text{ kg Fe} + \text{Ni}$ ($4,75 \text{ mg} \times 15,552 \text{ mil}/\text{m}_n^3$). Při pracovní době 8 000 hodin je to jen 2,7 % celkové pracovní doby, kdy je zatěžován jen druhý reaktor a to není pro plynulý provoz výroby podstatné. V případě že na výstupu generátorového plynu ze zařízení určeném k hydrolýze karbonylsulfidu stoupne při vyřazení prvního reaktoru obsah karbonylů železa a niklu z množství $0,25 \text{ mg}/\text{m}_n^3$ na $0,5 \text{ mg}/\text{m}_n^3$, pak to znamená, že předčištěný plyn bude obsahovat víc úsad odpovídajících $1 \text{ kg Fe} + \text{Ni}$ při prosazení $72\,000/\text{m}_n^3$ generátorového množství za h. Toto zvýšené množství se nemůže nijak výrazně projevit v dalších stupních zpracování generátorového plynu, především pak v úseku vysokoteplotní konverze. Aby se zbytkový obsah karbonylů v generátorovém plynu nezvyšoval, je technologicky reálné zvyšovat reakční teplotu v udaném rozmezí a tak zabránit zvýšení zbytkového obsahu Fe + Ni i při vyčlenění prvního reaktoru. Vyjmutý katalyzátor lze zbavit úsad a z větší části znovu použít.

- 1. katalyzátorové lože bylo upraveno tak, že lze pracovat při radiálním proudění generátorového plynu. Výměna katalyzátorové náplně se provedla např. po 4 měsících. Uspokojivých výsledků bylo dosaženo i tehdy, vstupoval-li generátorový plyn jako dříve axiálně. Po dobu výměny katalyzátorové náplně v prvním loži katalyzátoru vstupuje generátorový plyn přímo do druhého lože katalyzátoru reaktoru a rozkladné produkty z obou karbonylů se ukládají na náplni kysličníku hlinitého. Vzhledem k tomu, že doba výměny katalytické náplně v prvním katalytickém loži trvá asi 3 dny, nenastane během této krátké doby žádné výraznější zhoršení funkce tohoto druhého lože katalyzátoru a to ani tehdy ne, když končí pracovní cyklus celé výrobní linky v délce trvání 1,5 roku;

- 2. katalyzátorové lože lze případně upravit tak, že alespoň v části náplně je radiální proudění;

- pro lepší využití tepla byla provozní jednotka vybavena výměníkem tepla, ve kterém se využívá teplo vystupujícího plynu k ohřevu vstupujícího plynu s teplovýměnou plochou např. 160 m^2 ;

- pro zachování hydrolýzy karbonylsulfidu na hodnotě kolem 7 ppm vol. při zvýšení teplotě se podle potřeby zvýší sycení plynu vodní parou v instalovaném sytiči. Například se zvýší teplota z 70°C na 90°C .

Zvýšení parciálního tlaku vodní páry v generátorovém plynu se projevuje příznivě nejen při hydrolýze karbonylsulfidu, ale i při rozkladu obou karbonylů. Za výhodu nového uspořádání lze považovat to, že se podstatně zmenší množství úsad v prvním reaktoru vysokoteplotní konverze a že lze úsek konverze plně vytěžovat po celou dobu pracovního cyklu v délce např. 1,5 roku.

Navržené úpravy výrobního zařízení jsou dobře realizovatelné a nevyžadují velké investiční náklady.

Ve výrobě, kde jsou instalovány dvě linky na selektivní vypírku sirovodíku a hydrolýzu karbonylsulfidu, lze zavést nový pracovní režim postupně.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob předčištění generátorového plynu získaného zplyňováním ropných a dehtových zbytků parciální oxidací kyslíkem a vodní parou, při kterém se při katalytické hydrolýze karbonsulfidu na prvním katalytickém loži obsahujícím katalyzátor typu Co/Mo/Al₂O₃ a na druhém katalytickém loži obsahujícím Al₂O₃ současně odstraňují obsažené karbonyly železa a niklu na zbytkovou hodnotu menší než 1 až 2 mg Fe a Ni na m_n³ generátorového plynu vyznačený tím, že hydrolýza karbonsulfidu a odstraňování karbonylů železa a niklu probíhá při teplotě 170 až 250, výhodně při 190 až 220 °C při současném zvýšení obsahu páry v generátorovém plynu na hodnotu 15 až 20 g H₂O na m_n³ a úsady z rozkladu obou karbonylů se odstraňují z prvního katalyzátorového lože za provozu ostatních částí technologického celku předčištění, přičemž generátorový plyn prochází mimo první katalyzátorové lože nejvýše po dobu 72 h během 3 až 5 měsíců.