



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

224 795

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita

(22) Přihlášeno

(21) (PV 1042-82)

16 02 82

(51) Int. Cl.³ C 10 J 3/70

(40) Zveřejněno

27 05 83

(45) Vydáno

01 09 84

(75)

Autor vynálezu

DOMALÍP VRATISLAV ing.,

MOST,

KUBIČKA RUDOLF doc.ing.CSc.,

LITVÍNOV,

POŠÍVAL JAROMÍR,

MOST

(54)

Způsob výroby generátorového plynu parciální oxidací

224 795

Vynález se týká způsobu výroby generátorového plynu parciální oxidací.

Jedním ze zavedených a osvědčených výrobních postupů, u kterých se získává generátorový plyn bohatý vodíkem a kyslíčnickem uhelnatým, je parciální oxidace ropných surovin, zejména atmosférického nebo vakuového ropného zbytku. Zplynění ropných zbytků se obvykle provádí v rozmezí tlaku 2,5 až 6 MPa a to kyslíkem a vodní parou. Hlavním produktem je generátorový plyn, který je po předčištění výchozí surovinou pro výrobu syntézních plynů, určených např. k výrobě metanolu, k oxonaci olefinů a k výrobě vodíku. Předčištěný generátorový plyn lze také použít v metalurgii při redukci rud jako takzvaně redukční plyn. Vedlejším produktem parciální oxidace jsou saze, které se z vyrobeného generátorového plynu vypírají tlakovou vodou a z úseku zplynění jsou odváděny jako takzvaně sazová voda. Z této sazové vody se obsažené saze oddělují peletizací pomocí ropných frakcí např. benzinem nebo pomocí atm. ropného zbytku a znovu se nastříkují spolu s čerstvou surovinou do generátoru. Instalované jednotky parciální oxidace jsou vybaveny na zplynění atmosferického nebo vakuového ropného zbytku a na recirkulaci vzniklých sazí.

Nyní bylo zjištěno, že lze na zařízení vyprojektovaném pro zplyňování atmosferického nebo vakuového ropného zbytku vyrábět generátorový plyn i parciální oxidací jiných uhlovodíkových surovin.

Způsob výroby generátorového plynu parciální oxidací uhlikatých surovin kyslíkem a vodní parou při teplotách 1 250 až 1 500 °C a tlaku 3 až 6 MPa spočívá podle vynálezu v tom, že parciální oxidaci se podrobuje nízkoteplotní dehet nebo jeho destilační zbytek

samotný nebo ve směsi s destilačními zbytky uhlikatých surovin. Tak lze nízkoteplotní dehet nebo jeho destilační zbytek podrobit parciální oxidaci ve směsi s 5 až 80 %, výhodně 50 % ropného zbytku, ve směsi s destilačními zbytky z výroby etylbenzenu, s destilačním zbytkem z fenosolvánového extraktu nebo s destilačním zbytkem z výroby oxoalkoholů. Při tom lze zplyňovací páru v množství 5 až 150 kg/t vstupní suroviny nahradit vodou nebo parním kondenzátem. Vstupní surovinou může být celý nízkoteplotní dehet, vzniklý při tlakovém nebo atmosférickém zplynění uhlí, nebo atmosférický dehtový zbytek, zbylý po oddestilování dehtového benzínu a případně dalších frakcí. Nízkoteplotní dehet anebo jeho destilační zbytek se podrobuje parciální oxidaci jako takový nebo ve směsi s uhlikatými, zejména ropnými destilačními zbytky. Součástí nízkoteplotního dehtu jsou obvykle i podíly, získané při čištění ropných a dehtových vod jako odloučená uhlovodíková vrstva. Tyto podíly jsou často označovány jako oleje.

Zplyňování dehtových surovin nebo jejich směsí s uhlikatými destilačními zbytky může být ekonomicky výhodnější než zplyňování ropných surovin samotných. Jak bylo zjištěno, lze upravit podmínky vlastního zplynění dehtové suroviny tak, že se celková produkce generátorového plynu zachová na obdobné výši. Specifická spotřeba dehtové suroviny se zvýší nepodstatně. Bylo vyhodnoceno, že k výrobě 1 000 m³_n odsířeného generátorového plynu se musí zplynit 350 kg dehtové suroviny, zatím co při zplynění atmosférického ropného zbytku bylo nutné zplynit 330 kg na výrobu 1 000 m³_n odsířeného generátorového plynu. Nižší specifický výtěžek generátorového plynu z parciální oxidace dehtové suroviny je způsoben tím, že nízkoteplotní dehet obsahuje vyšší podíl kyslíkatých látek, zejména fenolů, z kterých při zplynění vzniká zčásti voda, respektive vodní pára.

Nízkoteplotní dehet lze zplyňovat celý tak, jak se získává při výrobě městského plynu v tlakových plynárnách nebo při výrobě topného plynu v generátorových stanicích. Je-li zájem o získání fenolů, kresolů, xylenolů a aromatů obsažených v dehtovém benzínu, lze z nízkoteplotního dehtu nejprve vydestilovat dehtový benzin např. vroucí v rozmezí 50 až 220 °C a parciální oxidaci podrobit dehtový zbytek vroucí nad 220 °C. K celému nízkoteplotnímu dehtu

anebo dehtovému zbytku lze přidávat i další podíly odpadající při zpracování dehtu a fenosolvanového extraktu a také podíly odpadající z petrochemických výrob. Bylo ověřeno, že lze do dehtové suroviny přidávat např. tyto látky:

destilační zbytek fenosolvánového extraktu po oddestilování
fenol - kresolové frakce

destilační zbytek z výroby etylbenzenu

destilační zbytek z oxonace propylenu

lehké a těžké podíly z destilace 2-ethylhexanolu

lehké a těžké podíly z destilace n-butanolu a i-butanolu

Tyto podíly mohou mít např. následující složení:

Destilační zbytek z oxonace propylenu (t. zv. těžké podíly)

hustota při 20 °C	0,867
obsah vody	0,5 % hm
obsah org. dusíku	0,46 % hm

Destilační zbytek fenosolvánového extraktu po oddestilování
fenol-kresolové směsi

hustota při 20 °C	1,18
vakuový zbytek 320 °C/12 mm kg	19 % hm
asfaltény	16 % hm
pyrokatechiny	61 - 66,5 % hm

Aby generátorový plyn z parciální oxidace dehtové suroviny obsahoval H_2 + CO v co nejvyšším podílu, je žádoucí na rozdíl proti pracovním podmínkám parciální oxidace ropných zbytků upravit podmínky zplynění. Je žádoucí zvýšit množství zplyňovacího kyslíku a snížit množství zplyňovací páry. Dále může být vhodné spolu s dehtovou surovinou nastříkovat do generátoru i kondensát.

Dodané nízkotepečné dehty obsahují kolísavý obsah emulgované vody a pro další zpracování dehtové suroviny je žádoucí, aby získaná směs měla snížený a zejména konstantní obsah emulgované vody, např. 1 až 5 %. Toto množství vody v dehtové surovině se pro následnou parciální oxidaci nemusí odstraňovat.

Důležité je, aby obsah vody v dehtové surovině nekolísal. Reakční podmínky zplynění se upraví podle obsahu vody. Aby obsah vody v dehtové směsi nebyl nárazově vyšší, jsou žádoucí potřebná opatření. Obvykle stačí odvodnění v tanku, do kterého jsou jednotlivé dodávky stáčeny. Výhodné může být začlenění odstředivky, na které se může obsah vody snížit na hodnoty pod 1 % hm a to i při vzniku tvrdošíjných emulsí. Také začlenění rotační odparky, na které se emulgovaná voda za atmosférického tlaku oddestiluje, umožní udržovat obsah vody v surovině pro zplynění na požadované hodnotě. Ověřováno bylo i použití deemulgátorů, umožňující snižovat obsah vod v dehtové směsi. Použití emulgátorů však není vždy plně spolehlivé.

Odvodněný deht, obsahující obvykle 0,2 až 5 % vody anebo jeho destilační dehtový zbytek lze podrobovat parciální oxidaci ve směsi s ropnými zbytky, t. j. s mazutem anebo s vakuovým ropným zbytkem. Jak bylo ověřeno, vakuový ropný zbytek lze mísit s dehtovou surovinou, aniž by docházelo k vylučování asfaltenů a pryskyřic či jiných úsad. Osvědčilo se mísení obou těchto surovin až před vstupem do tlakového generátoru parciální oxidace.

Voda obsažená v dehtové směsi v množství 0,2 až 5 % se při mísení s vakuovým zbytkem nijak nepříznivě neprojevuje. Výhodou mísení vakuového zbytku s dehtovou surovinou je kromě docílené flexibility při zplynění těchto surovin také v tom, že se snižuje viskozita vstupního vakuového zbytku a že není zapotřebí vakuový zbytek před zplyněním ohřívat víc než na cca 240 až 250 °C.

Podobně lze zplyňovat destilační zbytek z výroby etylbenzenu, destilační zbytek z destilace fensolvanového extraktu a destilační zbytky z výroby oxoalkoholů ve směsi s ropnými zbytky, zejména mazutem.

Výsledky získané při zplyňování dehtové suroviny a také vhodné pracovní podmínky jsou v následujících příkladech.

Příklad 1

224 795

Do generátoru se dává 9,9 t za hodinu dehtového zbytku, získaného z nízkotepeelného dehtu po oddestilování dehtového benzínu 50 až 220 °C s obsahem t. zv. špinavého oleje z čištění odpadních vod, s následujícími parametry:

hustota při 20 °C	1,077
viskozita při 100 °C	5,3 mm ² /sec
bod vzplanutí	137 °C
bod tuhnutí	21 °C
obsah síry	0,7
obsah pevných látek, zejména uhelného prachu	0,2 % hm
obsah popelovin	0,05 % hm
výhřevnost	37,37 MJ/kg

Zplynění probíhá při tlaku 3,5 MPa a teplotě 1350 °C. Na 1 kg dehtové suroviny se dává 0,785 m³_n a kyslíku 0,52 kg páry.

Místo 0,52 kg páry se také ověřoval přídavek 0,45 kg páry a 0,07 kg kondensátu.

Získaný generátorový plyn po vyprání sazí má toto složení:

H ₂	43 % obj.
CO	48,5 % obj.
CO ₂	6,5 % obj.
H ₂ S + COS	0,3 % obj.
CH ₄ , N ₂ + A	0,7 % obj.

K výrobě 1 000 m³_n odsířeného generátorového plynu se zplyní 350 kg dehtové suroviny. Saze vyizolované ze sazové vody obsahují 0,3 % hm popelovin bez sloučenin vanadu a niklu, mají povrch 875 m²/g podle BET. Pro izolaci sazí jsou saze z dehtové suroviny vhodnější, než saze získané při zplyňování ropných zbytků.

Příklad 2

224 795

Do dehtového zbytku podle příkladu 1 byl přidáván destilační zbytek z výroby etylbenzenu alkylací benzenu etylenem s AlCl_3 jako katalyzátorem.

hustota při 20 °C	0,938
bod vzplanutí (uzavřený kelímek)	78 °C
začátek bodu varu	188 °C
bod tuhnutí pod	- 70 °C
spalné teplo	43,6 MJ/kg
viskozita při 20 °C	4,7 cSt

Destilačního zbytku z výroby etylbenzenu bylo v době zkoušky 5 až 6 t za den. Toto množství bylo přidáváno šaržovitě v množství 2 až 10 % k dehtové surovině. Tento přídatek neměl vliv na průběh zplynění. Získaný generátorový plyn měl obdobné složení jako v příkladu 1.

Příklad 3

Směs nízkoteplotního dehtu, získaná smísením dodávek z tlakových plynáren a generátorových stanic a obsahující t. zv. špinavý olej z čistírny odpadních vod, se odvodní v tanku případně odstředěním a vykazuje následující charakteristiky:

hustota při 20 °C	1,037
obsah vody	1,2 % hm
obsah síry	0,66 % hm
obsah pevných látek (zejména uhlénoho prachu)	0,15 % hm
obsah popelovin	0,04 % hm
bod vzplanutí (uzavřený kelímek)	46 °C

Tato směs se zplyňuje při tlaku 3,5 MPa, teplotě 1 390 °C a do generátoru se dává 9,80 t/h dehtu, 7 900 m³_n kyslíku,

5,1 t/h páry, 800 kg/h parního kondenzátu, tedy na 1 kg dehtu bylo dávkováno 0,805 m³_n kyslíku, 1,520 kg páry a 0,082 kg parního kondenzátu. Získaný generátorový plyn měl po odsíření toto složení:

H ₂	41,5 % obj.
CO	49,78 % obj.
CO ₂	6,8 % obj.
H ₂ S	0,02 % obj.
CH ₄	0,20 % obj.
N ₂ + Ar	1,5 % obj.

Množství vzniklých sazí bylo 1,4 % hm na vsazenou surovinu.

Příklad 4

Parciální oxidaci se podrobí směs vakuového ropného zbytku a dehtového zbytku, charakterizovaného v příkladu 1 v poměru 70 dílů vakuového zbytku a 30 dílů dehtového zbytku, získané smísením v potrubí před vlastním generátorem. Parciální oxidace probíhá při 3,5 MPa, 1 360 °C bez potíží, sazí vznikne 2,7 % hm, získaný generátorový plyn má obvyklé složení, obsah CO₂ je 5,1 % obj. Ani po 1150 hodinách pokusu nebyly zjištěny potíže, které by způsobily vyloučené úseady. Chod generátoru byl klidný jako při zplyňování jednotlivých nemiesených surovin. Vakuový ropný zbytek použitý při mísení má tyto charakteristiky:

hustota při	90 °C	962
	130 °C	936
obsah síry		3,27 %
Conradsonův test		16,0 %
obsah popelovin		0,06 %
viskozita při		
100 °C	mm ² /sec	426
200 °C		24,5
b. t.		28,0 °C

1. Způsob výroby generátorového plynu parciální oxidací uhlíkatých surovin kyslíkem a vodní parou při teplotách 1 250 až 1 500 °C a tlaku 3 až 6 MPa vyznačený tím, že se parciální oxidaci podrobuje nízkoteplotní dehet nebo jeho destilační zbytek samotný nebo ve směsi s destilačními zbytky uhlíkatých surovin.
2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že nízkoteplotní dehet nebo jeho destilační zbytek se podrobuje parciální oxidaci ve směsi s 5 až 80 % ropného zbytku, výhodně s 50 % ropného zbytku.
3. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že nízkoteplotní dehet nebo jeho destilační zbytek se podrobuje parciální oxidaci ve směsi s destilačními zbytky z výroby etylbenzenu.
4. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že nízkoteplotní dehet nebo jeho dest. zbytek se podrobuje parciální oxidaci ve směsi s destilačním zbytkem z fenosolvánového extraktu.
5. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že nízkoteplotní dehet nebo jeho destilační zbytek se podrobuje parciální oxidaci ve směsi s oxidačním zbytkem z výroby oxoalkoholů.
6. Způsob podle bodu 1 až 5 vyznačený tím, že způyňovací pára se v množství 5 až 150 kg/t vstupní suroviny nahrazuje vodou nebo parním kondensátem.