



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

223 123

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Přihlášeno 13 10 81

(21) PV 7489-81

(51) Int. Cl.³ C 07 C 7/163

(40) Zveřejněno 31 12 82

(45) Vydáno 01 04 84

(75)

Autor vynálezu

VANKO ANTON ing.CSc., PARTIZÁNSKE
LUKAČOVIČ ĽUDOVÍT ing., BOJNÁ
VANKO MILAN ing.CSc., PRIEVIDZA
HAGARA ANTON ing., BOJNICE
MACHO VENDELÍN ing.DrSc., NOVÁKY

TOMLÁK METOD ing., ŠAĽA

BEZÁK ŠTEFAN ing., ŠAĽA

MAREK TIBOR ing., ŠAĽA

WARADZÍN WALTER ing., CSc., ŠAĽA

BICEK DUŠAN ing., ŠAĽA

(54) Spôsob čistenia zemného plynu

Vynález sa týka predovšetkým úpravy zemného plynu s vysokým obsahom sírnych zlúčenín a vyšších uhľovodíkov pre potreby jeho štiepenia na acetylén, alebo zčasti na prípravu vodíka. Vynález rieši technický problém prípravy vysokočistého zemného plynu pre výrobu acetylénu z menej kvalitného surového zemného plynu, obsahujúceho až vyššie 100 mg S/m³ a iba 84 až 87 % metánu. Vynález sa týka odstraňovania anorganických a organických sírnych zlúčenín zo zemného plynu ich hydrogenolýzou pridaným vodíkom na katalytické odstraňovanie vyšších uhľovodíkov ich hydrogenolýzou na metán. Vynález môže byť použitý pri výrobe acetylénu zo zemného plynu a výrobe vodíka zo zemného plynu.

Vynález sa týka spôsobu čistenia zemného plynu obsahujúceho okrem hlavnej zložky metánu sírne zlúčeniny od 2 do 120 mg S/m³n a vyššie uhľovodíky od C₂ až do C₁₂ v I. stupni hydrogenolýzou organických sírnych zlúčenín pridávaním vodíka za vzniku sírovodíka, ktorý sa v ďalšom stupni z plynu odstraňuje reakciou s kysličníkom zinočnatým, pričom prebytočný vodík sa využije v II. stupni na hydrogenolýzu vyšších uhľovodíkov na metán. Väzbou obidvoch postupov sa zo zemného plynu odstránia všetky druhy prírodných sírnych zlúčenín, vodík, vyššie uhľovodíky a zvýši sa obsah metánu.

Sírne zlúčeniny sa zo zemného plynu odstraňujú rôznymi známymi spôsobmi. Pri mokrom spôsobe sa využívajú rôzne rozpúšťadlá, najmä alkanolamíny (Union Carbide Corp. USA pat. 2 329 328), vodné roztoky zlúčenín obsahujúcich aspoň jednu zlúčeninu s dusíkom, kyslíkom, sírou ako heteroatómu napr. piperazín (BASF, NSR pat. 2 332 049), alebo vodné roztoky alkalických solí aminokyselín (alkalické soli N-dialkyl alfa - aminomonokarboxylovej kyseliny (BASF, NSR pat. 2 314 242).

Pre tento účel je taktiež známy spôsob odsírovania na zeolitoch (Union Carbide Corp., USA pat. 2 162 652, NSR pat. 2 264 512, ZSSR pat. 490 488, Franc. pat. 2 277 798), cez semipermeabilnú membránu (Franc. pat. 2 310 326). Na odstraňovanie organických sírnych zlúčenín sa využíva ich hydrogenolýza pridaným vodíkom na kobalt-mo-

lybdenových, nikel-molybdenových katalyzátoroch pri teplotách 320 až 450 °C (ZSSR pat. 447 393, 474 123; NSR pat. 1 669 325; Franc. pat. 2 218 379; 2 245 752) na zink obsahujúcich katalyzátoroch (Franc. pat. 2 295 782) so zachytávaním hydrogenolýzou vzniklého sírovodíka na aktívnom kyslík^{niku} zinočnatom jeho reakciou na sírnik zinočnatý.

Tento spôsob odsírovania zemného plynu je dostatočne vyhovujúci pre tlakové štiepenie zemného plynu na výrobu vodíka pre syntézu čpavku, kde zvyškový vodík po hydrogenolýze spravidla okolo 5 % obj. nie je na závalu, pretože je hlavným reakčným produktom.

Vyššie uhl'ovodíky sa zo zemného plynu odstraňujú tiež adsorpciou na molekulových sitách (NSR pat. 2 264 512; Franc. pat. 2 277 798) s následnou tepelnou desorpciou vyšších uhl'ovodíkov v kombinácii s vodnou parou, alebo inertnými plynmi. Veľmi rozšírený je spôsob premeny vyšších uhl'ovodíkov vodíkom na metán pri zvýšených teplotách na kontaktnom katalyzátore. Pre tento účel sa využíva najmä katalyzátor s obsahom niklu alebo niklu a chrómu na vhodnom nosiči (ZSSR pat. 292 935 - katalyzátor alumína obsahujúca do 20 % niklu, ZSSR pat. 345 116; 369 133; 403 656; ZSSR pat. 414 289 - niklový katalyzátor hydrogenolyzujúci až 15 % homológov metánu pri tlaku 0,7 až 0,8 MPa; 446 496; 552 103; 565 694; 570 628). Tento postup môže sa tiež kombinovať s vodnou parou (NSR pat. 1 545 428).

Hydrogenolýza vyšších uhl'ovodíkov na nikel, alebo nikel-chrómových katalyzátoroch je charakteristická tým, že plyny vstupujúce na katalyzátor smú obsahovať maximálne 0,5 až 1 ppm síry, ktorá má dezaktivačný účinok.

Pri spracovaní zemného plynu s obsahom metánu min. 96 % obj., etánu do 2 % obj. pyrolýzou s cieľom získania acetylénu sa sírne zlúčeniny prejavujú prakticky iba koró-

ziou, a preto pre tento proces nie je bezpodmienečne nutné zemný plyn zbavovať síry, odhliadnúc od škodlivých korozívnych účinkov, skracujúcich životnosť výrobného zariadenia.

Pre prípravu acetylénu je však potrebný zemný plyn s vysokým obsahom metánu, spravidla minimálne 98 %. Pri nižšom obsahu metánu z prítomných uhl'ovodíkov vzniká zvýšené množstvo elementárneho uhlíka a zvyšuje sa obsah vedľajších produktov, najmä nebezpečných vyšších acetylénov. Vzhľadom na túto skutočnosť sa zvyšujú nároky na čistenie výrobnéj aparatury a úroveň čistenia acetylénu, čo spôsobuje ťažkosti vo výrobnom procese a znižuje fond pracovnej doby výrobnéj aparatury a kvalitu vyrobeného acetylénu.

Pri spôsobe čistenia zemného plynu od sírnych zlúčenín hydrogenolýzou vyšších uhl'ovodíkov sa zemný plyn zrieduje zvyškovým vodíkom (cca 5 % obj.), ktorý môže byť pri inom spracovaní než na prípravu vodíka závadným kontaminátom. Je to tak v prípade potreby vysokočistého metánu alebo pre výrobu acetylénu parciálnou oxidáciou zemného plynu, kde prítomný vodík môže s pridávaným kyslíkom vytvárať výbušnú zmes.

Zásoby zemného plynu s vysokým obsahom metánu sa postupne vyčerpávajú a do výrobných procesov sa dostáva zemný plyn s podstatne nižším obsahom metánu než tieto vyžadujú pre optimálny režim.

Uvedené nedostatky v kvalite zemného plynu odstraňuje spôsob čistenia zemného plynu obsahujúceho sírovodík a organické sírne zlúčeniny v celkovom množstve od 2 do 120 mg síry/m³n a vyššie uhl'ovodíky do 15 % obj. jeho vedením do systému naplneného kobalt-molybdénovým alebo nikel-molybdénovým katalyzátorom vyhriatym na teplotu 350 až 450 °C, pri tlaku 0,1 až 3,0 MPa a spolu s vypočítaným stechiometrickým množstvom vodíka, potrebným na hydrogenolýzu sírnych zlúčenín a vyšších uhl'ovodíkov, pričom sú organické sírne zlúčeniny premenené na sírovodík, ktorý sa absorbuje na aktívnom kyslíčníku zinočna-

tom pri teplote 350 až 450 °C. Tento spôsob sa uskutočňuje tak, že zemný plyn s obsahom sírnych zlúčenín 0,5 až 1 mg síry/m³n so zvyškovým vodíkom sa vedie do systému na katalyzátor, obsahujúci nikel alebo zmes niklu a chrómu pri teplote 220 až 350 °C a tlaku 0,1 až 3,0 MPa, pričom sa premenia vyššie uhl'ovodíky na metán pri súčasnom spotrebovaní vodíka.

Výhodou spôsobu podľa tohoto vynálezu je, že vodík sa pred hydrogenolytickými reaktormi pridáva do zemného plynu podľa potreby v stechiometrickom pomere podľa obsahu vyšších uhl'ovodíkov a kysličníka uhličitého, pričom sa hydrogenolýzou sírnych zlúčenín a vyšších uhl'ovodíkov a kysličníka uhličitého zo zemného plynu úplne odstráni vodík so zvyškovým obsahom kysličníka uhličitého, ktorého hydrogenolýza je vratná pri nedostatku vodíka, takže vyčistený zemný plyn obsahuje podľa stupňa čistenia iba sprievodný dusík so stopami vody a prípadne kysličníka uhličitého, ktoré pri ďalšom spracovaní nie sú na závalu vzhľadom na ich relatívne nízky obsah vo vyčistenom zemnom plyne, alebo stopy vody a kysličníka uhličitého sa dajú prístupnými známymi spôsobmi zo zemného plynu odstrániť, takže prakticky jedinou nečistotou zostáva inertný plyn dusík, podľa jeho koncentrácie v zemnom plyne, danej pôvodným zložením podľa náleziska, alebo pri prípustnom obsahu do 0,5 % H₂ obj. v zemnom plyne sa kysličník uhličitý kvantitatívne hydrogenolyzuje na metán.

Uvádzané príklady ilustrujú, avšak nevymedzujú spôsob použitia.

Príklad 1

Zemný plyn po odolejovaní zloženia 5,5 % obj. H₂, 1,5 % obj. CO₂, 84 % obj. CH₄, 5,0 % obj. C₂H₆, 1,8 % obj. C₃H₈, 1,3 % obj. C₄H₁₀, 0,7 % obj. C₅H₁₂, 0,2 % obj. C₆H₁₄

a $107 \text{ mg S/m}^3\text{n}$ vstupuje po predohriatí do reaktora obsahujúceho katalyzátor kobalt-molybdén-alumínavyhriaty na teplotu 400°C , pri tlaku $2,0 \text{ MPa}$, objemovej rýchlosti $2\,000 \text{ h}^{-1}$ spolu s $10,0 \%$ obj. H_2 a po prechode cez katalyzátor sa sírovodík, vzniklý hydrogenolýzou merkaptánov, sulfidov, disulfidov, tiofénu a jeho derivátov vedie spolu s $0,5 \text{ mg}$ nezreagovanej organickej síry/ m^3n na reakciu s kysličníkom zinočnatým vyhrievaným na teplotu ako kobalt-molybdénový katalyzátor, pričom sírovodík sa kvantitatívne absorbuje na ZnO za vzniku sírnika zinočnatého a reaktor opúšťa zemný plyn iba so zvyškom nezreagovaných sírnych zlúčenín $0,5 \text{ mg S/m}^3\text{n}$ a pri rovnakom alebo zredukovanom tlaku sa vedie do ďalšieho reaktora obsahujúceho katalyzátor, pozostávajúci z niklu alebo zmesi niklu a chrómu na alumíne, vyhriaty na teplotu 280°C , pričom uhľovodíky počnúc etánom a vyššími sa spolu s prítomným kysličníkom uhličitým hydrogenolyzujú vodíkom na metán, takže vyčistený zemný plyn sa skladá z $0,8 \%$ obj. H_2 , $5,34 \%$ obj. N_2 , $1,34 \%$ obj. CO_2 , $87,5 \%$ obj. CH_4 , $4,47 \%$ obj. C_2H_6 a $0,46 \%$ obj. C_3H_{10} .

Príklad 2

Použitý rovnaký postup ako v príklade 1, pričom zemný plyn, obsahujúci $4,86 \%$ obj. N_2 , $1,73 \%$ obj. CO_2 , $86,21 \%$ obj. CH_4 , $3,37 \%$ obj. C_2H_6 , $2,47 \%$ obj. C_3H_8 , $1,05 \%$ obj. C_4H_{10} , $0,33 \%$ obj. C_5H_{12} a $90 \text{ mg S/m}^3\text{n}$ spolu s $10,89 \%$ H_2 pri objemovej rýchlosti $2\,000 \text{ h}^{-1}$, tlaku $3,0 \text{ MPa}$ a teplote 320°C sa vedie do reaktora na katalyzátor, pozostávajúci z kobaltu a molybdénu, nanesených na alumíne, pričom z reaktora vyteká zemný plyn, obsahujúci $0,2 \text{ mg S/m}^3\text{n}$ z nezreagovaných organických sírnych zlúčenín do druhej časti reaktora naplneného katalyzátorom kysličníkom zinočnatým, vyhriatym na teplotu 320°C , kde zreaguje všetok v zemnom plyne prítomný a hydrogenolýzou sírnych zlúčenín vzniklý sírovodík a zemný plyn obsahu-

júci iba 0,2 mg S/m³n sa vedie na katalyzátor obsahujúci nikel alebo zmes niklu a chrómu na alumine, kde zvyškovým vodíkom sa hydrogenolyzujú vyššie uhl'ovodíky bez nebezpe-
dia otravy niklového alebo nikel-chrómového katalyzátora
sírnymi zlúčeninami vzhľadom na ich nízku koncentráciu,
pričom zemný plyn po hydrogenolýze vyšších uhl'ovodíkov ako
je metán obsahuje 0,18 % obj. H₂, 4,30 % obj. N₂, 0,66 %
obj. CO₂, 94,51 % obj. CH₄, 0,38 % obj. C₂H₆ a 0,04 % obj.
C₃H₈, pričom všetky uhl'ovodíky počnúc butánmi a uhl'ovodíky
s vyšším obsahom uhlíka sa kvantitatívne premenili na metán.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob čistenia zemného plynu obsahujúceho sírovodík
a organické sírne zlúčeniny v celkovom množstve od 2 do
120 mg síry/m³n a vyššie uhl'ovodíky do 15 % obj. jeho ve-
dením do systému naplneného kobalt-molybdénovým alebo
nikel-molybdénovým katalyzátorom vyhriatym na teplotu
350 až 450 °C, pri tlaku 0,1 až 3,0 MPa a spolu s vypo-
čítaným stechiometrickým množstvom vodíka, potrebným na
hydrogenolýzu sírnych zlúčenín a vyšších uhl'ovodíkov,
pričom sú organické sírne zlúčeniny premenené na sírovo-
dík, ktorý sa absorbuje na aktívnom kysličníku zinočna-
tom pri teplote 350 až 450 °C, vyznačujúci sa tým, že
zemný plyn s obsahom sírnych zlúčenín 0,5 až 1 mg síry/m³n
so zvyškovým vodíkom sa vedie do systému na katalyzátor,
obsahujúci nikel alebo zmes niklu a chrómu pri teplote
220 až 350 °C a tlaku 0,1 až 3,0 MPa.