



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

215516
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 10 K 3/02

[22] Přihlášeno 26 10 78
[21] (PV 1012-80)

[40] Zveřejněno 30 11 81

[45] Vydáno 15 10 84

[75]
Autor vynálezu

SOKOL LUDVÍK ing. CSc., CMÍRAL FRANTIŠEK ing., LITVÍNOV,
LOUKOTA JIŘÍ, MOST

**(54) Způsob konverze plynů obsahujících kyslíčník uhelnatý a případně
současné hydrolýzy sirných sloučenin v plynu vodní párou**

1

2

Vynález se týká způsobu konverze plynů obsahujících kyslíčník uhelnatý a případně současně hydrolýzu sirných sloučenin za přítomnosti nízkoteplotního síreodolného katalyzátoru na bázi Co, Mo, K a Al v nejméně jednom stupni při teplotách 180 až 300 °C a objemové rychlosti (objem plynu na objem katalyzátoru za hodinu) 1000 až 10 000. Plyn obsahuje alespoň 10 mg síry na m³ plynu výhodně 0,05 až 20 g síry/m³ a poměr plynu k vodní páře je 1 : 0,6 až 3 a reakční teplota je 190 až 500 °C. Vynález může být modifikován tak, že konverze probíhá na kombinaci středně nebo vysokoteplotního katalyzátoru s nízkoteplotním síreodolným katalyzátorem, které se umísťují v reakční zóně podle výše reakční teploty. Uvádí se i způsob aktivace katalyzátoru jako počáteční fáze způsobu konverze plynů.

Vynález se týká způsobu konverze plynů obsahujících kysličník uhelnatý a případně současně hydrolýzy sirných sloučenin obsažených v plynu za přítomnosti nízkoteplotního síreodolného katalyzátoru.

V současné době se pro konverzi kysličníku uhelnatého CO vodní párou používá provozně několika druhů konverzních katalyzátorů, které se od sebe liší nejen aktivitou, ale i citlivostí na jedy, kterými jsou mimo jiné zejména sirné sloučeniny. Tyto jsou obsaženy ve většině surovin používaných pro výrobu vodního plynu, to je směsi hlavně Co, H₂, CO₂, jak parním reformingem, tak vzducho- nebo kyslíko-parní parciální oxidací. Prvý postup vyžaduje důkladné odsíření suroviny před jejím zpracováním reformingem na Ni-katalyzátoru, který je výjimečně citlivý na sirné sloučeniny, a dosud se nepodařilo najít prakticky použitelný síreodolný reformingový katalyzátor. Obsah sirných sloučenin počítaný na vyrobený plyn musí v tomto případě být pod 10⁻¹ mg/m³. Následující konverze CO pak pracuje s bezsirným plynem a lze pak kombinovat termostabilní katalyzátory na bázi Fe-Cr-O, jejichž aktivita klesá s rostoucím obsahem síry v plynu, s málo termostabilními na síru velmi citlivými nízkoteplotními katalyzátory typu Cu-Zn-Cr-Al-O. Odsíření suroviny se provádí hydrogenační katalytickou rafinací a chemickou nebo fyzikální separací vzniklého sirovodíku. Nutnost použití nízkoteplotních konverzních katalyzátorů je dána termodynamikou reakce konverze, protože rovnovážná konstanta reakce klesá s rostoucí teplotou. Termostabilnější, ale méně aktivní katalyzátor typu Fe-Cr-O se plní do vstupní části linky konverze tak, aby na něm proběhla hlavní část reakce, při které dochází vzhledem k vysoké konverzi k vysokému zvýšení teploty. Adiabatické zvýšení teploty činí přibližně 10 °C na 1 mol. % zreagovaného CO a teprve po snížení obsahu kysličníku uhelnatého CO v plynu pod cca 5 % lze prakticky použít konverzní katalyzátor s obsahem mědi, aby jej zvýšení teploty vyvolané reakcí nepoškodilo a aby se dosáhlo vyhovující konverze kysličníku uhelnatého CO na obsah pod 5 × 10⁻¹ % mol. Takto katalyzátory obsazené technologický postup zpracovávající plyny z parciální oxidace, obsahující vedle sirovodíku i karbonylsulfid, vyžaduje řadu rafinačních a separačních procesů, při kterých je nutno reagující plyny ochladit a opět ohřívat, takže dochází jednak k strojně-technologické komplikaci procesu a jednak ke zhoršení energetické bilance procesu. Protože konverze probíhá za přítomnosti přebytku vodní páry, lze s touto reakcí spojit i hydrolýzu karbonylsulfidu COS a podle obsahu H₂S, COS a reakčních teplot volit pak při použití dostatečně aktivního síreodolného konverzního katalyzátoru podmínky reakce a vypírky tak, aby se omezil na nejmenší míru počet a intenzita nutných chlazení a ohřívání reakčního ply-

nu. Nejjednodušší je výběr tlakového separačního procesu pro oddělování sirných sloučenin z plynu, který je schopen po konverzi CO vyprat tyto sloučeniny kvantitativně, například vypírkou podchlazeným metanolem, a pak při použití nízkoteplotního síreodolného katalyzátoru lze provádět konverzi CO v plynu z parciální oxidace bez hydrolýzy sirných sloučenin a mezivypírek. Rovněž odpadá jemné odsíření plynu, které se umístí jen jako pojistná ochrana před metanační reaktor. V tomto případě lze použít buď samotný nízkoteplotní síreodolný katalyzátor nebo jej kombinovat s katalyzátorem typu Co-Mo-Al-O. Pokud je výhodnější za konverzi provádět absorpci či separaci sirných sloučenin z plynu selektivní jen na H₂S, pak podle obsahu sirných sloučenin v plynu před konverzí a s přihlédnutím k rovnováze hydrolýzy COS je případně nutná parciální vypírka H₂S před konverzí. Tato však nekomplikuje teplovýměnný systém, protože se plyn po parciální oxidaci vždy ochlazuje z důvodů vypírky sazí z mechanických nečistot. V tomto případě může být výhodné podle obsahu sirných sloučenin v plynu nahradit část drahého katalyzátoru na bázi Co-Mo apod. kysličníků laciným katalyzátorem typu Fe-Cr-O, který se pak umístí v reaktoru do prostoru s reakční teplotou nad 340 °C, opět podle obsahu sirných sloučenin, a to tím vyšší teplotou, čím vyšší bude obsah síry v plynu. Ze shora uvedeného plyne, že nízkoteplotní, síre odolný konverzní katalyzátor dovoluje optimalizovat proces konverze a výroby vodíku a navíc i podstatně ovlivní jednotkový výkon procesu, protože má ve srovnání s dosud používanými katalyzátory nejen vysokou aktivitu rovnocennou Cu-katalyzátorům, ale i vysokou termostabilitu, přičemž jeho aktivita je pozitivně ovlivňována rostoucím obsahem sirných sloučenin v reakčním plynu. Pro udržení vyhovující koncentrace síry v katalyzátoru je podle požadavků na aktivitu a podle reakční teploty, přičemž požadavek na obsah síry roste s rostoucí teplotou, třeba, aby plyn obsahoval řádově alespoň 10¹ mg S/m³. To ovšem neznamená, že by katalyzátor trvale ztratil aktivitu při nižším obsahu síry v plynu. Stálé kolísání obsahu sirných sloučenin v plynu ve velkém rozmezí se však nepříznivě projevuje v pevnosti katalyzátoru. Katalyzátor se získává známými postupy preparace z kysličníků nosičového typu a aktivních kysličníků, jako např. Co, Mo, za přídavku sloučenin alkalických kovů a připravený katalyzátor se pak nasadí mimo reaktor nebo přímo v reaktoru za teplot do 350 °C.

Speciálním postupem lze však připravit nízkoteplotní síreodolný katalyzátor, který prokazuje výhodné vlastnosti při mechanickém namáhání a vysokou aktivitu a stabilitu při konverzi. Tento katalyzátor pro konverzi plynů obsahujících kysličník uhelnatý vodní parou za přítomnosti sirných slou-

čenin na vodík a kysličník uhličitý na bázi kysličníků I., VI. a VIII. skupiny periodické soustavy prvků, zejména Co-Mo-K-Al- kysličníků se připravuje tak, že se hnětením nosiče, výhodně kysličníků hlinitého a pojidla na bázi oxidhydrátu hlinitého při teplotě 20 až 80 °C, připraví nosičový základ, do kterého se za stálého hnětení přidávají ve vodě rozpustné soli aktivních prvků I., VI. a VIII. skupiny, výhodně Co, Mo a K v hmotovém poměru $\text{MoO}_3 : \text{CoO} : \text{K}_2\text{O} = 8 \text{ až } 13 : 1 \text{ až } 4 : 9 \text{ až } 20$, hotová směs se buď formuje protlačováním a pak vysuší, rozemele a formuje tabletací, načež se katalyzátor šíří z postupného zvyšování teplot z 30 °C na 200 až 260 °C, výhodně na 220 °C, plynem obsahujícím sírové sloučeniny, převážně H_2S , v množství 0,1 až 10 g/m³ po dobu 20 až 30 hodin. Šířicí plyn může obsahovat vodu, vodík, uhlovodíky a další inertní plyny.

Předmětem tohoto vynálezu je způsob konverze plynu obsahujícího kysličník uhlíkatý a případně současně hydrolýzy sirných sloučenin v plynu vodní párou za přítomnosti nízkoteplotního síreodolného katalyzátoru, obsahujícího kysličníky Co, Mo a Al, případně v kombinaci se středně nebo vysokoteplotními katalyzátory na bázi Fe-Cr nebo Co-Mo kysličníků, při němž se plyn uvádí do prvního stupně konverze s objemovou rychlostí 1000 až 10 000 h⁻¹, výhodně 2000 až 4000 h⁻¹ při teplotě 180 až 300 °C, výhodně 220 až 280 °C, přičemž plyn obsahuje alespoň 10 mg síry/m³ plynu, výhodně 0,05 až 20 g síry/m³ plynu (horní hranice obsahu S není omezena — stoupající obsah má pozitivní vliv) a proces konverze probíhá při poměru plynu k vodní páře 1 ku 0,6 až 3 a v prvním, případně i dalších stupních konverze se udržuje reakční teplota podle požadovaného stupně konverze v rozmezí 190 až 500 °C.

Výhodné provedení způsobu podle vynálezu je uspořádáno tak, že nízkoteplotní katalyzátor je umístěn na vstupu do reakce a středně- nebo vysokoteplotní katalyzátor jsou umístěny dále v reakční zóně, přičemž reakce na nízkoteplotním katalyzátoru probíhá při teplotách 190 až 350 °C a na středně- a vysokoteplotních katalyzátorech při teplotách nad 280 až 500 °C, při obsahu sirných sloučenin 10 až 200 mg/m³, vyhovujícím středně- nebo vysokoteplotnímu konverznímu katalyzátoru.

Nízkoteplotní síre odolný katalyzátor, případně i současně použitý katalyzátor typu Co-Mo-Al-O se uvede do aktivního stavu šířením in situ plynem obsahujícím 0,1 až 20 g sirných sloučenin/m³ plynu, přičemž šířicí plyn, obsahující dále vodík, uhlovodíky, inertní plyny a 0 až 30 % mol. vodních par, kysličníku uhličitého a uhlíkatého, proudí objemovou rychlostí 100 až 5000 h⁻¹ za současného zvyšování teploty na 220 až 550 °C v průběhu 20 až 30 hodin.

Vyrobený synplyn po vyprání anorganických nečistot a sazí vzniklých spalováním plynu obsahuje sirné sloučeniny prakticky jen jako H_2S s malými podíly COS, popřípadě CS_2 , což je průmyslově běžný stav. Obsah H_2S se pohybuje od 10⁻¹ % mol. výše, obsah COS řádově 10⁻² % mol. Varianty zpracování takového plynu úplnou konverzí CO vodní párou na vodík nebo jen parciální konverzí CO vodní párou na synplyn vyhovujícího složení např. pro výrobu metanolu nebo jiné syntézy se volí a modifikují podrobnou systémovou analýzou procesu s cílem minimalizovat náklady na výrobu žádaného plynu. Rozhodující je přípustný obsah sirných sloučenin v konečném výrobku a volba způsobu a systému vypírky po konverzi. Jednou z alternativ je vypírka selektivní pro všechny sirné sloučeniny, např. podchlazeným metanolem, která dovolí provádět konverzi s minimálním výkonem i s katalyzátory citlivými na obsah S v plynu. Nízkoteplotní síreodolný katalyzátor (dále NSOK) může pracovat s libovolným obsahem sirných sloučenin na vstupu od 10¹ mg S/m³ výše. Horní hranice není v tomto případě omezena. Pokud bude obsah sirných sloučenin na vstupu pod 200 mg/m³, lze kombinovat NSOK s ferochromem umístěným ve vrstvě reaktoru pracující za teplot nad 300 °C, výhodně nad 350 °C. Kombinace s katalyzátorem typu Co-Mo-Al-O je sice přípustná obecně, ale vyžaduje obsah S v plynu řádově 10² mg/Nm³. Cenově se blíží NSOK katalyzátoru a teplotní profil v reaktoru s náplní NSOK lze známými postupy, např. vstříkem kondenzátu, nebo volbou vhodného reaktoru, např. vícevrstvého s mezichlazením upravit tak, aby max. teplota nepřestoupila 450 °C, výhodně 400 °C. Ve srovnání s dosud používaným ferochromem lze toho dosáhnout snadněji, protože nový katalyzátor má startovací teplotu kolem 200 °C, kdežto ferochrom nad 310 °C a ΔT při obsahu 45 % CO ve vstupním plynu bývá 150 až 200 °C.

Další variantou je vypírka na konci konverze selektivní jen na H_2S . V tomto případě je nutné, s ohledem na rovnováhu hydrolýzy COS, popřípadě CS_2 , instalovat parciální vypírku sirovodíku před vstupem do konverze. S přihlédnutím k obsahu COS lze použít i lacinější kombinace katalyzátorů NSOK s ferochromem.

Jedna z možných variant využití NSOK katalyzátoru v jedné ze stávajících linek výroby vodíku s kapacitou 60 000 m³ vodíku/h postupnou konverzí CO vodní párou ve třech za sebou umístěných reaktorech s celkovou náplní 60 m³ ferochromového katalyzátoru a 30 m³ měďného nízkoteplotního katalyzátoru ve třetím reaktoru, umístěném za vypírkou CO_2 , a absorpcí stop sirných sloučenin se realizuje podle obr. 1 a 2. Na obr. 1 je schematicky znázorněn stávající

konverzní reaktor **1**, do jehož vstupu bylo naplněno zkušebně 5 m³ NSOK katalyzátoru **2** a měřen jeho teplotní profil (tab. 1), který potvrzuje možnost nasíření katalyzátoru

a jeho použitelnosti i za teplot kolem 300 °C při obsahu H₂S řádově 10¹ ppm. Další část reaktoru **1** byla přitom naplněna katalyzátorem Fe-Cr-O **3**.

Tabulka 1

Teplotní profil provozního reaktoru (obr.1) s a bez startovací vrstvy NSOK-katalyzátoru

místo měření teploty (viz obr. 1)	náplň katalyzátoru	
	jen ferochrom* °C st. konverze %	se start. vrstvou NSOK** °C st. konverze %
4	304	301
5	307	306
6	312	312
7	375	448
8	483	483
9	483	485
10	479	482
	82,0	82,5

* synplyn obsahoval 45 % CO; 5 % CO₂, zbytek převážně vodík; pod 20 mg S/Nm³

** synplyn stejného složení jen se zvýšeným obsahem S (30 až 60 mg/Nm³)

Na obr. 2 je schematicky znázorněna úprava vysokotlaké konverze kysličníku uhelnatého vodní párou při způsobu podle vynálezu. Syntézní plyn **12** za přídavku neodsířeného plynu **13** vstupuje do přímého sytiče plynu **14** a odtud do směšovače **15**, kde se směšuje s párou **16**, předehřátou ve výměníku **17**. Potom vstupuje do výměníku **18** a odtud do prvního reaktoru **1** s kombinací katalyzátoru NSOK a Fe-Cr, dále do soustavy výměníků a po přídavku kondenzátu **19** a neodsířeného plynu **13** do reaktoru druhého stupně **11** s náplní NSOK a odud do přímého chladiče plynu **20**. Tato varianta má již využít nízkoteplotní aktivity NSOK katalyzátoru i jeho nízké startovací teploty a odolnosti k síře za použití stávajících aparátů linky výroby vodíku a bez následných investic zvýšit výrobu vodíku nebo zajistit stávající výkon konverzí jen ve dvou

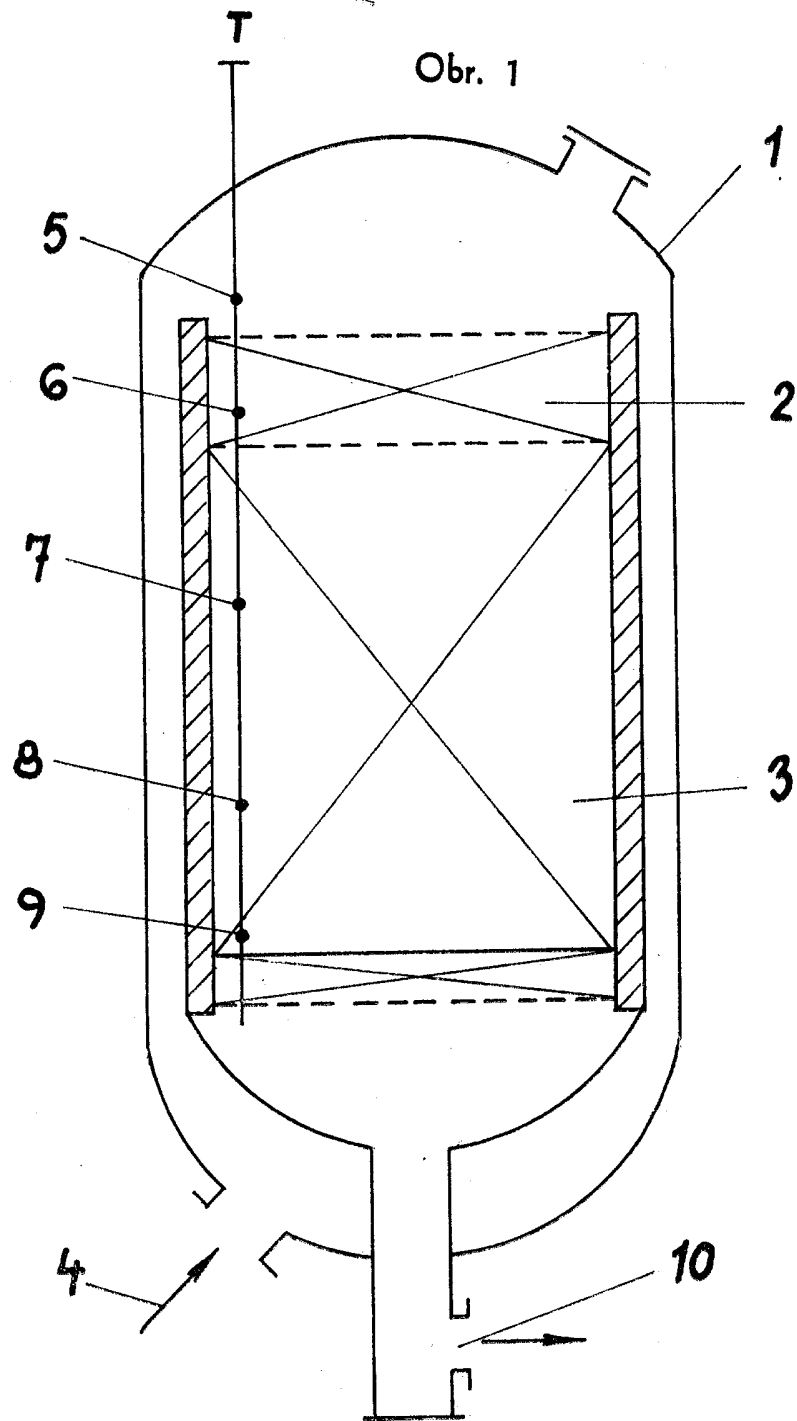
reaktorech **1** a **11**, čímž se dosáhne významných úspor energie vyloučením katalytické konverze sirných sloučenin mimo konverzní reaktory, omezení parciální vypírky H₂S na vstupu do konverze, náhradou páry vstříkem parního kondenzátu atd. Pro zvýšení životnosti katalyzátoru a snížení vlivu otravy karbonyly lze zvětšit jak zachytnou vrstvu, tak i vrstvu NSOK v prvním reaktoru a celý reaktor druhého stupně naplnit NSOK katalyzátorem, aby se v něm mohla provádět konverze za teplot 200 až 300 °C. Použití sířicího plynu s nízkým obsahem CO a vysokým obsahem H₂S usnadní síření odstranění nebezpečí nadměrného vzrůstu teploty v reaktoru při jeho najíždění a umožní rovněž snížit obsah vodních par v sířicím plynu na nutné minimum (cca 1 : 2 počítáno na obsah CO v plynu).

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob konverze plynu obsahujícího kysličník uhelnatý a případně současně hydrolýzy sirných sloučenin vodní párou za přítomnosti nízkoteplotního síreodolného katalyzátoru, obsahujícího kysličníky Co, Mo, K a Al, případně v kombinaci se středně nebo vysokoteplotními katalyzátory na bázi Fe-Cr nebo Co-Mo kysličníků, vyznačený tím, že plyn se uvádí do prvního stupně konverze objemovou rychlostí 1000 až 10 000 h⁻¹, výhodně 2000 až 4000 h⁻¹ při teplotě 180 až 300 °C, výhodně 220 až 280 °C, přičemž plyn obsahuje alespoň 10 mg síry/m³

plynu, výhodně 0,05 až 20 g síry/m³ plynu a proces konverze probíhá při poměru plynu k vodní páře 1 ku 0,6 až 3 a v prvním, případně i dalších stupních konverze se udržuje reakční teplota podle požadovaného stupně konverze v rozmezí 190 až 500 °C.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že reakce probíhá v prvním stupni na nízkoteplotním katalyzátoru při teplotách 190 až 350 °C a v dalším stupni na středně a vysokoteplotním katalyzátoru při teplotách 280 až 500 °C při obsahu sirných sloučenin 10 až 200 mg/m³.



Obr. 2

