



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

234031

(11)

(B2)

(22) Přihlášeno 17 08 81
(21) (PV 6152-81)

(40) Zveřejněno 13 08 84
(45) Vydáno 15 09 86

(51) Int. Cl.³
C 10 K 3/02

(72) Autor vynálezu FIRNHABER BERNARD dr., ZIEGAN GOTTHARD dr., ESSEN (NSR)
(73) Majitel patentu KRUPP-KOPPERS GmbH., ESSEN (NSR)

(54) Způsob katalytického zpracování surového plynu vyrobeného částečnou oxidací

Způsob katalytického zpracování surového plynu, vyrobeného částečnou oxidací uhlíkatého materiálu, při kterém se surový plyn zbavený prachových nečistot a ochlazený na teplotu 70 až 250 °C před dalším zpracováním vede přes katalyzátor, který obsahuje jako aktivní složku 2 až 65 hmotnostních % železa ve formě sirníku. Tímto zpracováním, které probíhá s výhodou při teplotě 90 až 200 °C a tlaku 0,2 až 6 MPa, se přemění SO₂ obsažený v surovém plynu na H₂S, a kysličníky dusíku na N₂ a/nebo NH₃

Vynález se týká způsobu katalytického zpracování surového plynu vyrobeného částečnou oxidací pevného a/nebo tekutého uhlíkatého materiálu při teplotě 1 000 až 2 000 °C.

Výroba surového plynu částečnou oxidací výchozího materiálu s obsahem uhlíku a následující úprava surového plynu pro nejrůznější účely použití, např. jako topný, syntézní nebo redukční plyn, je dlouho známá a využívá se s úspěchem v řadě velkých podniků. Známý způsob zplyňování, kterého se k tomuto účelu často používá a který pracuje v uvedeném rozmezí teplot, je např. způsob Koppersův-Toczkův, při němž se výchozí materiál zplyňuje v tzv. letícím proudě. Podstatnou výhodou tohoto způsobu je to, že se dá použít ke zpracování různých uhlíkatých výchozích materiálů. Vedle všech vyskytujících se druhů uhlí jím lze zplyňovat i jiná pevná a/nebo tekutá paliva jako například smolu, dehet, ropný koks, těžké uhlovodíky a destilační, příp. jiné zbytky petrochemického průmyslu. Další zpracování vyrobeného surového plynu se ovšem řídí podle účelu použití. Například surový plyn pro výrobu amoniaku se musí během další úpravy často silně nebo slaběji komprimovat a zpracovávat při nízkých teplotách, např. propírat za studena methanolem nebo kapalným dusíkem.

Ukázalo se však, že během těchto následných zpracovatelských stupňů může docházet za určitých okolností v některých provozech k obtížím. Na rotorech kompresorů pro stlačování surového plynu a ve vložených chladičích, které k nim patří, se například usazuje síra, sirníky železa a komplexy nitrosylželeza (tzv. Roussinovy soli). Při propírání methanolem vede tvorba síry a v methanolu rozpustných sloučenin síry a železa k nežádoucím úsadám ve výměnících tepla. V té části prádla, kde se plyn propírá při nízkých teplotách kapalným dusíkem, dochází ve výměnících rovněž ke vzniku usazenin, které jsou způsobovány vymrzajícím kyslíčnickem dusnatým a dají se odstranit jen roztáním.

Za příčinu těchto poruch se dřív mylně považovala přítomnost kysličníku dusíku NO_x , obsažených v surovém plynu ve stopových koncentracích pod 100 ppm. V novější době bylo proto navrženo, aby se při výrobě amoniaku ze syntézního plynu vzniklého zplyňováním uhlí odstraňovaly kysličníky dusíku z plynu zpracování v přítomnosti katalyzátoru na bázi sloučenin kobaltu a molybdenu, jak je to popsáno v Chemical Engineering, únor 1980, str. 88-90, 94.

Další pokusy však ukázaly, že část uvedených poruch způsobuje vedle kysličníku dusíku i kysličník siřičitý a kyslík, které se vyskytují v surovém plynu rovněž ve stopovém množství pod 50 ppm a 150 ppm. Mimoto lze předpokládat, že tyto stopové složky mohou vést při dalším zpracování surového plynu ke vzniku usazenin v potrubí, kompresorech, pračkách a výměnících tepla.

Uvedené nedostatky odstraňuje vynález, jehož předmětem je způsob katalytického zpracování surového plynu, vyrobeného částečnou oxidací pevného a/nebo tekutého uhlíkatého materiálu při teplotách 1 000 až 2 000 °C.

Podstata vynálezu spočívá v tom, že surový plyn zbavený prachových nečistot a ochlazený na teplotu 70 až 250 °C se vede při tlaku 0,1 až 10 MPa prostorovou rychlostí 3 000 až 30 000 Nm^3 plynu na m^3 katalyzátoru za hodinu přes katalyzátor, který obsahuje jako aktivní složku železo v množství 2 až 65 % hmotnosti, vztaženo na celkovou hmotnost katalyzátoru, ve formě sirníku železnatého.

Obzvlášť výhodné je provádět katalytické zpracování surového plynu při teplotě 90 až 200 °C a tlaku 0,2 až 6 MPa.

K provádění způsobu podle vynálezu lze vycházet z výchozího materiálu katalyzátoru, který obsahuje směs kysličníku železa a chromu s nosičem nebo bez nosiče. Jako výchozího materiálu katalyzátoru lze dále použít hydroxidu železitého, hydrátů kysličníku železa, červených kalů z výroby hliníku z bauxitu a plynárenských čistících hmot obsahujících kysličníky a hydroxidy železa, tzv. bahenní železné rudy.

Potřebná sulfidace železa ve výchozím materiálu probíhá normálně reakcí se sirovodíkem obsaženým v surovém plynu. Je proto účelné, aby při zpracování podle vynálezu nepoklesl obsah síry pod 7 mg.Nm^{-3} surového plynu. Za určitých okolností je samozřejmě možné podrobit výchozí materiál katalyzátoru speciální sulfidaci plynem obsahujícím sirovodík, sirouhlík a/nebo merkaptany. Při sulfidaci nereaguje chromová složka vůbec nebo jen v nepatrné míře, takže chrom zůstává v katalyzátoru ve formě kysličníku a funguje přitom především jako zesilovač struktury katalyzátoru.

Pokud se jako výchozího materiálu katalyzátoru používá směs kysličníku železa a chromu, je účelné, aby hmotnostní poměr železa a chromu ležel v rozmezí 5 : 1 až 15 : 1.

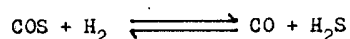
Jak bylo zmíněno, může být aktivní složka katalyzátoru na nosiči nebo bez nosiče. Pokud katalyzátor obsahuje nosič, může být tímto nosičem kysličník hlinitý nebo kysličník křemičitý. Rovněž lze použít jiných známých materiálů nosiče, např. MgO , ZrO_2 a TiO_2 , jejich směsí a sloučenin (spinelů) i jíílů a hlín.

S ohledem na vysokou prostorovou rychlost při provádění způsobu podle vynálezu je za určitých okolností výhodné uložit aktivní složku katalyzátoru na nosiči ve tvaru těles, která svým tvarem brání úbytku tlaku v katalytickém loži. Dosáhne se toho např. voštinovou strukturou nosných těles.

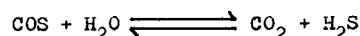
Způsob podle vynálezu má výhodu v tom, že umožňuje odstraňovat ze surového plynu nejen kysličníky dusíku, nýbrž i kysličník siřičitý a kyslík. Ke zpracování se užívá dostupných a levných katalyzátorů a pracuje se při nízkých teplotách bez silného ohřívání a opětného chlazení surového plynu, takže celý postup je velmi hospodárný.

Zpracování plynu způsobem podle vynálezu se provádí před jeho další úpravou, to znamená před tzv. kyselým propíráním a případně před konverzí poté, co surový plyn ze zplyňovacího reaktoru byl zbaven pevných práškových nečistot např. v cyklonovém odlučovači a/nebo v tzv. mokrých pračkách. Pokud se má během další úpravy plyn stlačovat, je účelné zařadit zpracování podle vynálezu před nebo mezi první kompresní stupně. S vodíkem obsaženým v surovém plynu přitom zreaguje SO_2 na H_2S , a kysličníky dusíku na N_2 a/nebo NH_3 . Přitom nebyl pozorován vznik elementární síry, komplexů nitrosylželeza (tzv. Roussinových solí), ani uhlíku podle Boudouardovy rovnováhy. Naproti tomu všechny kyslík obsažený v surovém plynu zreaguje úplně na vodu. Skutečnost, že k tomu může dojít při poměrně nízkých teplotách, za kterých se provádí způsob podle vynálezu, je překvapující a neočekávaná, když se vezmou v úvahu poměry při obvyklém čištění surového plynu. Tam se totiž při teplotách, které leží jen o málo níž než teplotní rozsah podle vynálezu, vážou kysličníky dusíku komplexně na plynovou čisticí hmotu, obsahující hydroxid železitý, a kyslík reaguje s H_2S za vzniku elementární síry. Pro hospodárnost způsobu podle vynálezu je použita poměrně nízká hladina teplot obzvláště důležitá, protože tím může odpadnout speciální zahřívání proudu surového plynu.

Katalyzátory používané podle vynálezu nepodporují za uvedených reakčních podmínek ani konverzi CO podle rovnováhy vodního plynu ani methanizaci CO. K poškození sulfidovaného katalyzátoru vodní parou nedochází. COS se tvoří nebo odbourává v závislosti na počáteční koncentraci podle současné rovnováhy mezi hydrogenací COS.



a hydrolyzou COS



V dalším bude účinnost způsobu podle vynálezu vysvětlena na čtyřech příkladech. V příkladě 1, 2 a 4 byl zpracováván plyn (surový plyn) vyroben částečnou oxidací uhlí a v příkladě 3 částečnou oxidací těžkých uhlovodíků. V příkladech 1 až 3 bylo jako výchozího

materiálu katalyzátoru použito směsi kysličníku železa a chromu, v příkladě 4 plynové čistící hmoty s obsahem hydroxidu železitého. Sulfidace výchozího materiálu katalyzátoru nastalo ve všech čtyřech případech sirovodíkem obsaženým v surovém plynu. Další podrobnosti vyplývají z následujících údajů.

P ř í k l a d 1

Výchozí materiál katalyzátoru:

kysličníky železa
a chromu, poměr
Fe : Cr = 9 : 1

Teplota:

150 °C

Tlak:

0,25 MPa

Prostorová rychlost:

13 000 h⁻¹

Zpracováváný plyn:

H ₂	21,4 % objemu
CO	51,4 " "
CO ₂	8,0 " "
N ₂	12,1 " "
H ₂ O	6,2 " "
H ₂ S	0,9 " "
NO	100 obj. ppm
SO ₂	50 " "
O ₂	50 " "

Plynný produkt:

NO ₂	0,5 obj. ppm
SO ₂	<2 " "
NH ₃	70 " "

ostatní složky v podstatě
beze změny.

P ř í k l a d 2

Výchozí materiál
katalyzátoru:

kysličníky železa a chromu,
poměr Fe : Cr = 9 : 1

Teplota:

150 °C

Tlak:

0,25 MPa

Prostorová rychlost:

26 000 h⁻¹

Zpracováváný plyn:

jako v příkladě 1

Plynný produkt:

NO	3 obj. ppm
SO ₂	<2 " "
NH ₃	50 " "

ostatní složky v podstatě
beze změny.

P ř í k l a d 3

Výchozí materiál
katalyzátoru:

kysličníky železa a chromu,
poměr Fe : Cr = 9 : 1

Teplota:

150 °C

Tlak:

0,25 MPa

Prostorová rychlost:

26 000 h⁻¹

Zpracováváný plyn:

H ₂	34,8 % objemu
CO	42,0 " "
CO ₂	7,5 " "
N ₂	9,2 " "
H ₂ O	6,2 " "
H ₂ S	0,3 " "
NO	100 obj. ppm
SO ₂	50 " "

Plynný produkt:	NO	2,5 obj. ppm
	SO ₂	2 " "
	NH ₃	55 " "
	ostatní složky v podstatě beze změny.	

Příklad 4

Výchozí materiál		hydroxidy trojmoc. Fe
katalyzátoru:		plynová čisticí hmota
Teplota:		150 °C
Tlak:		0,25 MPa
Prostorová rychlost:		26 000 h ⁻¹
Zpracováváný plyn:		jako v příkladě 1
Plynný produkt:	NO	2 obj. ppm
	SO ₂	2 " "
	NH ₃	60 " "
		ostatní složky v podstatě beze změny.

Výsledky ukazují, že ve všech čtyřech případech bylo dosaženo účinného snížení obsahu SO₂ a kyslíčnicků dusíku ve zpracovávaném plynu. Kyslíčnický dusík se přitom redukuje převážně až na NH₃. Příklad 4 je pozoruhodný tím, že v něm bylo použito jako výchozí látky pro katalyzátor plynové čisticí hmoty, která je samozřejmě ještě levnější než směs kyslíčnicku železa a chromu a představuje ekonomicky obzvlášť výhodné řešení.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob katalytického zpracování surového plynu vyrobeného částečnou oxidací nevného a/nebo tekutého uhlíkatého materiálu při teplotách 1 000 až 2 000 °C, vyznačující se tím, že surový plyn zbavený prachových nečistot a ochlazený na teplotu 70 až 250 °C se vede při tlaku 0,1 až 10 MPa prostorovou rychlostí 3 000 až 30 000 Nm³ plynu na m³ katalyzátoru za hodinu přes katalyzátor, který obsahuje jako aktivní složku železo v množství 2 až 65 % hmotnosti, vztaženo na celkovou hmotnost katalyzátoru, ve formě sirníku železnatého.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že katalytické zpracování surového plynu probíhá při teplotě od 90 do 200 °C a tlaku od 0,2 do 6 MPa.

3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že se použije katalyzátoru, v jehož výchozím materiálu je železo obsaženo nejprve ve formě kyslíčnicku nebo hydroxidu, který se převede na sirník reakcí se sirovodíkem obsaženým v surovém plynu nebo stykem s plynem obsahujícím sirovodík, sirouhlík a/nebo merkaptany.

4. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačující se tím, že se jako výchozího materiálu katalyzátoru použije kyslíčnicků železa a chromu s hmotnostním poměrem železa ke chromu 5 : 1 až 15 : 1.

5. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačující se tím, že se jako výchozího materiálu katalyzátoru použije plynárenské čisticí hmoty obsahující hydroxid železitý.

6. Způsob podle bodů 1 až 5, vyznačující se tím, že se použije katalyzátorů, jejichž aktivní složka je fixována na povrch nosných těles, snižujících svým tvarem úbytek tlaku v katalyzátorovém loži.