



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

197 400

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 18 11 74
(21) PV 7868-74

(51) Int. Cl.³ C 10 K 3/02

(40) Zveřejněno 31 08 79

(45) Vydáno 01 6 82

(75)

Autor vynálezu VĚK VLADIMÍR, ing., PRAHA

(54) Způsob zpracování plynů vzniklých zplyněním fosilních paliv

1

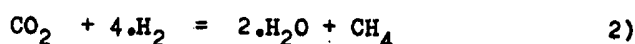
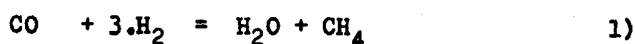
Vynález se týká zpracování plynů, vzniklých zplyněním fosilních paliv na topné plyny a substituovaný zemní plyn.

Při zpracování fosilních paliv na plyny, na kapalná paliva, nebo na koks, vznikají směsi plynů obsahující základní složky fosilních paliv - uhlík, vodík, dále příměsi fosilních paliv jako síru, dusík, kyslík a kromě toho složky, které přešly do plynů z přídavné složky při zplyňování, krakování, parciální oxidaci, reformování a podobně, základní suroviny, to je například vodík a kyslík z přídavné vodní páry, kyslík, dusík a vzácné plyny ze vzduchu, nebo z technického kyslíku atd. Plynným produktem při zpracování fosilních paliv pak bývá vodík, kysličník uhličitý, kysličník uhelnatý, metan, dusík, případné vodní páry a dále celá řada sloučenin obvykle pro další použití nežádoucích jako jsou vyšší zejména nenasycené uhlovodíky (etan, etylén, acetylén, benzen) sloučeniny síry jako sirovodík, karbonylsulfid, merkaptany, thiofény, dusíkaté sloučeniny jako kyanovodík, amoniak, alkoholy jako metanol, popřípadě další složité organické sloučeniny.

Plyny vzniklé při zplynění fosilních paliv na pevná nebo kapalná paliva, tj. vedlejší produkty při výrobě koksu, krakování těžkých uhlovodíků i plyny vzniklé při zpracování fosilních paliv přímo na plynné produkty jako jsou například topný plyn, substituovaný zemní plyn jsou charakteristické vždy určitým složením hlavních složek, to je

vodíku, kysličníku uhličitého a uhelnatého, metanu, dusíku a dále jsou limitovány nejvyšším přípustným obsahem ostatních složek. Tak například substituovaný zemní plyn má obsahovat nejméně 95 % metanu, zbytek pak vodík, kysličník uhelnatý a uhličitý. Obsah všech sirných sloučenin obvykle nesmí přesahovat 0,05 %, kyanovodík je nepřipustný. Naproti tomu topné plyny obvykle požadují nejméně 20 % metanu, do 5 % kysličníku uhelnatého, do 10 % kysličníku uhličitého a zbytek vodík; sirné sloučeniny a kyanovodík se smí vyskytovat pouze v setinách procent. Pro všechny směsi plynů vzniklé zplyněním fosilních paliv pro technické účely je známa celá řada procesů pro jejich čištění a zpracování na požadovanou čistotu. Jsou to procesy fyzikální, fyzikálně chemické a čistě chemické.

Obvyklý způsob při zpracovávání plynů vzniklých při zplyňování fosilních paliv je odstranění sirných sloučenin, a ostatních nečistot v první fázi s následující úpravou složení plynu. Odsíření, popřípadě odstranění ostatních nečistot, jako kyanovodíku, nenasycených uhlovodíků, čpavku a podobně je zařazeno před vlastní úpravou složení plynu, protože nečistoty, zejména pak sirné sloučeniny, negativně ovlivňují další technologické pochody pro úpravu složení plynu. Jednou z nejběžnějších technologií pro úpravu plynu je katalytická metanizace kysličníků uhlíku



Tyto reakce, silně exotermické, probíhají při zvýšených teplotách na katalyzátorech založených na niklu. Niklové katalyzátory jsou velmi citlivé na sloučeniny síry. Již obsah 0,0001 % sirných sloučenin způsobí velmi rychlou otravu niklových katalyzátorů. Dokonalé odsíření před metanizací je proto naprostou podmínkou pro tuto technologii.

Například při výrobě substituovaného zemního plynu se obvykle parciální oxidací rozštěpí uhlovodíková surovina, například oleje, mazut, uhlí. I když takto vzniklý plyn neobsahuje prakticky thiofény, obsahuje kromě sirovodíku ještě karbonylsulfid. Aby mohla být síra úplně odstraněna a také průmyslově využita, je nutno karbonylsulfid hydrolyzovat na sirovodík a tento pak odstranit absorpcí. Je-li plyn dokonale odsířen, může být katalyticky zpracován na niklovém katalyzátoru na metan. Toto zpracování štěpného plynu tak nutně probíhá nejméně ve třech stupních:

v hydrolýze COS, absorpci H_2S a v metanizaci.

Uvedené dosud známé způsoby zpracování plynů vzniklých přepracováním fosilních paliv jsou značně technologicky náročné a vyžadují značně rozměrná technologická zařízení.

Nevýhody dosud známých způsobů zpracování plynů vzniklých zplyněním fosilních paliv odstraňuje způsob podle vynálezu. Podstata způsobu podle vynálezu spočívá v tom, že plyn přehřátý na 100 až 400 °C se uvádí v jednom reakčním stupni do styku s katalyzátorem, obsahujícím jako aktivní složku kobalt, nikl, wolfram, hliník, platinu nebo paládium, při němž se teplota v reakčním stupni reguluje recirkulací horké, alespoň částečně zreagované reakční směsi.

Způsob podle vynálezu může být prováděn i tak, že se recirkulovaná, částečně zreagovaná směs směřuje s vodní parou.

Podstatných výhod ve zpracování plynů vzniklých štěpením, nebo zplyňováním fosilních paliv je možno dosáhnout podle tohoto vynálezu tím, že se surový plyn po případném smíchání s vodní parou, vodíkem nebo kyslíčnický uhlíku nebo plynu, obsahujícím tyto složky, předejde na teplotu obvykle 100 až 400 °C, kdy již znatelně probíhají metanizační reakce a vede se na hydrogenační katalyzátor, na kterém současně proběhne hydrogenace sirných sloučenin a nejméně z části i hydrogenace kyanovodíku a nenasycených uhlovodíků, které bývají zejména u plynů produkovaných při štěpení těžkých podílů ropy a uhlí a metanizace kyslíčnický uhlíku.

Jako katalyzátorů lze použít například katalyzátorů typu kobalt - molybden nebo nikl - kobalt, případně katalyzátory na bázi wolframu, hliníku, platiny nebo paladia. Při zpracování plynů vzniklých zplyňováním, nebo štěpením fosilních paliv takto vznikne plyn obsahující veškerou síru ve formě sirovodíku, tj. ve formě nejnázve odstranitelné jak absorpcí, tak i adsorpcí a zpracovatelné přímo na síru buď Clausovým způsobem nebo v absorpčně oxidačních procesech. Veškeré vyšší uhlovodíky obsažené v surovém plynu, například nenasycené uhlovodíky v koksárenském plynu, se rozštěpí a zhydrogenují. Kyslíčnický uhlíku a vodík se pak současně sloučí na metan velmi blízko k rovnováze. Při vhodné regulaci složení surového plynu, například přidávkou vodní páry, nebo kyslíčnický uhlíku, je pak možno dosáhnout toho, že při této jediné operaci vznikne plyn o žádaném obsahu metanu, který může být po odstranění sirovodíku buď použit jako substituovaný zemní plyn, nebo může být reformován na libovolný syntézní plyn, nebo může být na čistě hydrogenačním katalyzátoru ještě dodatečně metanizován ještě blíže k chemické rovnováze.

Pokud neproběhnou metanizační reakce (1) a (2) při tomto katalytickém způsobu hydrogenace a metanizace dostatečně hluboko, může po odstranění hydrogenací vzniklého sirovodíku i sirovodíku, který byl již v plynu přítomen před uvedeným katalytickým zpracováním být plyn znovu metanizován buď na katalyzátoru čistě metanizačním, například na bázi niklu, nebo na stejném katalyzátoru jako v první katalytické zóně. Mezi první a druhou metanizační zónou pak může být plyn smícháván buď s vodní parou, vodíkem nebo jiným plynem obsahujícím kyslíčnický uhlíku, vodík, metan a podobně, popřípadě může být smícháván s dosud nehydrogenovaným plynem.

Protože současná katalytická metanizace a hydrogenace je postup silně exotermní, může být tento proces veden v jediném stupni a to s jednou nebo více katalytickými zónami s případným mezichlazením přímou, nebo nepřímou výměnou tepla. Rovněž jednotlivé katalytické zóny mohou být buď adiabatické, to je bez odvodu tepla, nebo mohou probíhat s nepřímým odvodem tepla.

Způsob podle vynálezu má proti dosud známým způsobům řadu výhod. Odsiřovací i hydrogenační, popřípadě metanizační reakci lze způsobem podle vynálezu provést v jediném technologickém stupni na jedné nebo více katalytických zónách. V důsledku toho je tech-

197 400

nologické zařízení jednodušší. Odsiřovacím procesem, prováděným podle vynálezu současně s metanizací, vznikne téměř kvantitativně sirovořík, jenž se dá z reakcí vzniklých plynů snadno odstranit. Metanizace probíhá velmi blízko rovnováže, takže probíhá téměř stechiometricky, což je z hlediska ekonomiky technologických pochodů výhodné.

Vynález je blíže vysvětlen v dále uvedených příkladech.

Příklad 1

Surový plyn o složení 55,8 váhových % metanu, 5,1 váhových % etanu, 17 váhových % kysličníku uhelnatého, 5,8 váhových % kysličníku uhličitého, 16,3 váhových % vodíku se vede v množství 22 700 Nm³/hod s vodíkem v množství 25 000 Nm³/h a s částečně zreagovanou reakční směsí z první katalytické zony v množství 50 000 Nm³/h na nikl-molybdenový katalyzátor, kde za teploty 360 až 600 °C částečně zreaguje, částečně zreagovaná reakční směs se vede přes výměník tepla, v němž se nepřímo ochladí do reakce vstupujícím surovým plynem, odtud se vede na druhou katalytickou zonu a po částečném zreagování se reakční směs vede na třetí zonu, kde se reakce dokončí. Získá se topný plyn o složení 62,5 váhových % metanu, 0,1 váhových % kysličníku uhelnatého, 0,2 váhových % kysličníku uhličitého a 37,2 váhových % vodíku.

Příklad 2

V tomto příkladu je popsána výroba substituovaného zemního plynu z topného oleje. Rozštěpením 49 300 kg/h zemního oleje kyslíkem vznikne 143 700 Nm³/h plynu o složení 0,49 % metanu, 45,21 % kysličníku uhelnatého, 6,62 % kysličníku uhličitého, 46,23 % vodíku, 0,42 % dusíku, 0,34 % argonu, sirovoříku 0,36 % a karbonylsulfidu 0,33 %. Tento plyn se za tlaku 1 MPa a teploty 720 °C vede s 39 t/h vodní páry přes kobalt-molybdenový katalyzátor a získává se 77 900 Nm³ plynu o složení 42,99 % metanu, 0,13 % kysličníku uhelnatého, 54,02 % kysličníku uhličitého, 0,19 % vodíku, 1,27 % sirovoříku, 0,77 % dusíku a 0,63 % argonu. Po fyzikálním nebo fyzikálně-chemickém odstranění kysličníku uhličitého se získá 34 900 Nm³/h zemního plynu o složení 95,88 % metanu, 0,42 % vodíku, 0,28 % kysličníku uhelnatého a 0,29 % kysličníku uhličitého a 3,13 % inertních plynů.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob zpracování plynů, vzniklých zplyněním fosilních paliv na topné plyny a substituovaný zemní plyn za přímé, nebo nepřímé výměny tepla a za případného přívodu páry nebo/a kysličníku uhličitého, vyznačující se tím, že plyn předehřátý na 100 až 400 °C se uvádí v jednom reakčním stupni do styku s katalyzátorem, obsahujícím jako aktivní složku kobalt, nikl, wolfram, hliník, platínu nebo paládium, přičemž teplota v reakčním stupni se reguluje recirkulací horké, alespoň částečně zreagované reakční směsi.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že do částečně zreagované recirkulační směsi se přivádí vodní pára.