



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

258512

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 01 B 3/56

(22) Přihlášeno 22 05 86

(21) PV 3738-86.S

(40) Zveřejněno 17 12 87

(45) Vydáno 15 03 89

(75)

Autor vynálezu

SOKOL LUDVÍK ing. CSc., LITVÍNOV, LOUKOTA JIŘÍ, BRZOBOHATÝ PAVEL ing.,
VRZÁŇ JOSEF, DOMALÍP VRATISLAV ing., MOST

(54) Způsob odstraňování oxidů uhlíku z technického vodíku metanací

Řešení se týká čištění technického vodíku, vzniklého z generátorového plynu konverzí od oxidů uhlíku metanací na katalyzátoru, obsahujícím oxid niklu na nosiči, při kterém se čištěný plyn uvádí na lože katalyzátoru, které je naplněno ve vstupní, popřípadě také výstupní části katalyzátorem s obsahem NiO 30 až 55 % hmot. ve formě povrchově rýhovaných válcovitých výtlačků a ve spodní části katalyzátorem s obsahem NiO 15 až 30 % ve formě tablet, kuliček nebo výhodně rašigových kroužků, přičemž poměr objemů katalyzátoru vstupní k spodní části je 1:4 až 4:1.

Vynález se týká odstraňování oxidů uhlíku z technického vodíku, jejich hydrogenací na metan tzv. metanací převážně na katalyzátorech obsahujících nikl Ni jako kysličník v množstvích v rozmezí 15 až 40 % hmot. na vhodných nosičích. Technický vodík však obsahuje i stopová množství různých katalytických jedů, jako jsou např. sloučeniny síry S a chloru Cl, které snižují aktivitu všech dosud používaných katalyzátorů. Podobným způsobem působí i karbonyly železa a v případě neniklových metanačních katalyzátorů i karbonyly niklu. Odolnost Ni-katalyzátorů vůči katalytickým jedům roste částečně s obsahem Ni v katalyzátoru, ale současně roste i jeho cena. Obvykle se proto používají katalyzátory s obsahem Ni v rozmezí 15 až 25 % hmot., čímž je určeno i maximální objemové zatížení katalyzátoru, tj. výkon daného reaktoru. Zvýšeného objemového zatížení lze využívat prakticky jen krátce po najetí katalyzátoru. Za zvýšených objemových zatížení způsobuje běžně používaný tvar částic, kterým jsou obvykle malé tabletky nebo kuličky, v axiálních adiabatických vrstevných nebo trubkových reaktorech tlakovou ztrátu prudce rostoucí s objemovým zatížením.

Nyní bylo potvrzeno, že pro odstranění nebo snížení vlivu shora uvedených skutečností při současném zvýšení výkonu reaktoru, tj. objemového zatížení, lze výhodně využívat kombinací niklových katalyzátorů různě tvarovaných a s různým obsahem Ni vhodně axiálně rozdělených v reaktoru, čímž se za jinak běžných provozních podmínek dosáhne vyšší objemové rychlosti, tj. vyššího zatížení reaktorové náplně při stejném stupni odstranění oxidů uhlíku, což může i v určitém konkrétním případě odstranit nutnost výstavby přídatného metanizačního zařízení.

Způsob odstraňování oxidů uhlíku z technického vodíku metanizací na katalyzátorech obsahujících jako aktivní složku oxid niklu na nosiči spočívá podle vynálezu v tom, že plyn s obsahem oxidů uhlíku vstupuje na lože katalyzátoru, v jehož vstupní části, popřípadě též výstupní části, je umístěn niklový katalyzátor s obsahem NiO 30 až 55 % hmot. ve formě povrchově rýhovaných válcovitých výtlačků a v jeho spodní části katalyzátor s obsahem NiO 15 až 30 % ve formě tablet, kuliček nebo výhodně rašigových kroužků, přičemž poměr objemů katalyzátoru vstupní k spodní části je 1:4 až 4:1, výhodně 1:2 až 1:1. Spodní část náplně může být dále rozdělena na 2 díly v poměru 1:2 až 2:1, které jsou nahoře naplněny katalyzátorem ve tvaru rašigových kroužků s obsahem NiO 15 až 30 % hmot. a ve spodní části katalyzátorem ve formě povrchově rýhovaných válcovitých výtlačků s obsahem NiO 30 až 55 % hmot. Do vstupní vrstvy metanačního reaktoru se tedy umístí niklový katalyzátor s obsahem 25 až 55 % NiO, výhodně ve tvaru válcovitých výtlačků podélně povrchově rýhovaných, který svým obsahem Ni a velikostí vnějšího povrchu vykazuje vysokou efektivní aktivitu a značnou odolnost vůči stopovým katalytickým jedům. Do spodní části kombinované náplně metanačního reaktoru se naplní Ni katalyzátor klasických tvarů, to je tabletovaný nebo kuličkováný s obsahem NiO 15 až 25 % hmot., nebo katalyzátor s podobným obsahem NiO, ale výhodně ve tvaru rašigových kroužků, který opět svým vnějším povrchem a tvarem přináší zvýšení efektivní aktivity katalyzátoru i snížení tlakového spádu ve vrstvě. Uspořádání náplně spodní vrstvy podstatně ovlivňuje požadované zatížení reaktoru, požadovaná účinnost metanace, to znamená stupeň odstranění oxidů uhlíku z technického vodíku a optimalizace náplně reaktoru s ohledem na její cenu. Proto za zvláště náročných podmínek metanace při vysokém objemovém zatížení, za přítomnosti stopových jedů a při zvýšených nárocích na čistotu vodíku po metanaci, se i spodní část náplně rozdělí do dvou vrstev složených z jednoho ze dvou posledně zmíněných typů katalyzátorů a katalyzátoru plněného do horní vrstvy reaktoru, který se výhodně naplní do nejspodnější části kombinované náplně.

Ve vstupní části náplně dochází vlivem vysoké efektivní aktivity plněného katalyzátoru, umístěného v první vrstvě k rychlému naběhnutí metanační reakce a tím i vlivem uvolňovaného reakčního tepla k rychlému vzrůstu teploty v loži, která je výhodná pro zvýšení efektivní aktivity katalyzátoru ve druhé nebo spodní vrstvě náplně s katalyzátorem s nižším obsahem NiO. První vrstva s vysokým obsahem NiO je současně svou vysokou kapacitou na jedy ochrannou vrstvou pro spodní náplně a dovoluje pak dlouhodobé využívání jejich optimální aktivity. Reaktorové náplně shora uvedeného typu lze využívat prakticky při libovolném pracovním tlaku určené v podstatě jen tlakovou a teplotní odolností reaktorového pláště. Pracovní teploty reaktorové náplně jsou sice určeny teplotní stabilitou použitých katalyzátorů, ale s cílem dosažení maximálního výkonu reaktorové náplně se využívá katalyzátorů aktivních v oblasti

teplot 200 až 400 °C, výhodně 260 až 350 °C. Za tlaků kolem 3 MPa se dosud pracovalo s objemovou rychlostí 3 až 5 500, kdežto s kombinovanou náplní podle typu katalyzátoru dvouvrstvou nebo výhodněji pro speciální případy i třívrstvou se dosahuje objemového zatížení 6 až 10 000 h⁻¹, přičemž obsah oxidů uhlíku zůstává pod požadovanou hranicí 10 ppmv a rovněž tlaková ztráta reaktoru se prakticky proti původním hodnotám nemění nebo zůstává v mezích povolených konstrukcí roštů reaktoru. Současně se dosahuje optimalizace provozních nákladů i z hlediska ceny náplně katalyzátoru. Výhodně lze takových náplní využít i za situace sníženého odběru plynu pro syntézu metanolu a naopak zvýšeného požadavku na vodík pro výrobu čpavku v případech, kdy obě výroby jsou provozovány paralelně. To platí i pro každou další možnou spotřebu čistého vodíku.

Příklad 1

Paralelní provoz dvou metanačních reaktorů o celkovém objemu 9 m³ s "klasickou" náplní a s kombinovanou náplní podle vynálezu.

Složení vstupního plynu (mol. %):

CO ₂	0,15
CO	0,40
inerty	2,45
S	20 ppbv
H ₂	97

Katalyzátorové náplně:

"klasická"	kombinovaná
kuličkový katalyzátor	vstupní vrstva: 3 m ³ válcovitého podélně rýhovaného katalyzátoru s obsahem 40 % hmot. NiO
průměr kuliček 4 až 7 mm	spodní vrstva: "klasická"
obsah NiO 25 % hmot.	

Podmínky exploatace:

55 000	vstup plynu (m ³ /h)	60 000
6 100	obj. rychlost (h ⁻¹)	6 700
300	teplota plynu (°C)	300
338	výst. teplota (°C)	339
8	tlak. ztráta (kPa)	9
3	životnost (roků)	3
	zbytk. obsah v H ₂ (ppmv)	
4	CO ₂	2
6	CO	1

Příklad jedna potvrzuje nejen vyšší produktivitu kombinované náplně, ale i její vyšší aktivitu.

Příklad 2

Dvouvrstvová kombinovaná náplň metanačního reaktoru celkového objemu 9 m³.

Spodní vrstva: 4 m³ katalyzátoru s obsahem 25 % NiO, tvar: rašigovy kroužky průměru 5 mm

Horní vrstva: 5 m³ katalyzátoru se 40 % NiO, tvar: válečky podélně rýhované

Složení vstupního plynu jako v příkladu 1.

Výkon reaktoru: m ³ plynu/h vstup	72 000,0
obj. rychlost (h ⁻¹)	8 000
teplota (°C) vstup	300
výstup	340
tlak. ztráta (kPa)	10
v plynu: ppmv CO ₂	4
CO	2
životnost náplně (odhad roků)	3

P ř í k l a d 3

Třívrstvová kombinovaná náplň metananačícího reaktoru celkového objemu 9 m³.

Horní vrstva: jako v příkladu 2, objem katalyzátoru 3 m³

Střední vrstva: jako dolní vrstva v př. 2, objem 3 m³

Dolní vrstva: stejná jako horní vrstva, objem 3 m³

Složení vstupního plynu: jako v př. 1.

Výkon reaktoru: m ³ plynu/h vstup	72 000,0
obj. rychlost (h ⁻¹)	8 000
teplota (°C) vstup	300
výstup	340
tlak. ztráta (kPa)	11
v plynu: ppmv CO ₂	2
CO	1

Z výsledků uvedených v příkladech 2 a 3 plyne, že uvedené reaktorové náplně dovolí výhledově i vyšší objemové zatížení, jestliže se připustí zvýšení obsahu oxidů uhlíku v součtu až na 10 ppmv. Rovněž předpokládaná životnost bude v závislosti na zatížení min. 3 roky.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob odstraňování oxidů uhlíku z technického vodíku metanací na katalyzátorech obsahujících jako aktivní složku oxid niklu na nosiči vyznačený tím, že plyn s obsahem oxidů uhlíku vstupuje na lože katalyzátoru, v jehož vstupní části, popřípadě též výstupní části, je umístěn niklový katalyzátor s obsahem NiO 30 až 55 % hmot. ve formě povrchově rýhovaných válcovitých výtlačků a v jeho spodní části katalyzátor s obsahem NiO 15 až 30 % ve formě tablet, kuliček nebo výhodně rašigových kroužků, přičemž poměr objemů katalyzátoru vstupní ke spodní části je 1:4 až 4:1, výhodně 1:2 až 1:1.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že spodní část katalyzátorové náplně je rozdělena na 2 díly v poměru 1:2 až 2:1, které jsou nahoře naplněny katalyzátorem ve tvaru rašigových kroužků s obsahem NiO 15 až 30 % hmot. a katalyzátorem ve formě povrchově rýhovaných válcovitých výtlačků s obsahem NiO 30 až 55 % hmot.