

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(22) Přihlášeno 04 09 80

(21) (PV 6005—80)

(40) Zveřejněno 29 05 81

(45) Vydáno 30 03 84

214 569

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³

C 01 B 3/36

(75)

Auter vynálezu

SOKOL LUDVÍK ing. CSc., CMÍRAL FRANTIŠEK ing., Litvínov,
LOUKOTA JIŘÍ, Most

(54) Způsob výroby vodíku nízkoteplotní konverzí kysličníku uhelnatého z plynů z parní nebo kyslíkoparní oxidace uhlíkatých surovin

Způsob výroby vodíku z plynů parní nebo kyslíkoparní oxidace uhlíkatých surovin konverzí kysličníku uhelnatého vodní parou za přítomnosti sirných sloučenin s použitím katalyzátorů obsahujících kovy I., II., VI. a VIII. skupina periodické soustavy prvků za současné konverze nežádoucích látek na látky odstranitelné absorpčními nebo adsorpčními způsoby spočívá v předběžné aktivaci katalyzátoru uloženého v nejméně dvou vrstvách nebo až třech za sebou zapojených reaktorech nasířením při teplotách 50 až 280°C po dobu 12 hodin a vlastní konverzi probíhající při vstupní teplotě na jednotlivých vrstvách 200 až 250°C, případně 260 až 300°C, tlaku 0,1 až 10 MPa, poměru páry k plynu 0,05 až 3 a při zatížení 500 až 3 000 obj. na obj. katalyzátoru a hodinu, vztaženo na suchý vstupní plyn a celkový objem katalyzátoru.

Vynález řeší způsob výroby vodíku z plynné parní nebo kyslíkoparní oxidace uhlíkatých sloučenin vodíkem konverzí kyslíčnicku uhelnatého vodní parou za přítomnosti sirných sloučenin s použitím katalyzátorů obsahujících kovy I., II., VI. a VIII. skupiny periodické soustavy prvků za současné konverze nežádoucích látek na látky odstranitelné absorpčními nebo adsorpčními způsoby.

Zmíněným postupem se v současné době vyrábí vodík konverzí kyslíčnicku uhelnatého vodní parou na katalyzátorech typu Fe-Cr-O-S nebo Co-Mo-O-S, přičemž startovací teploty těchto katalyzátorů se pohybují mezi 280 a 260°C v závislosti na obsahu sirných sloučenin v plynu. Účinnost FeCr katalyzátorů při obsahu sirných sloučenin nad 150-200 ppm klesá na 50 %. Aby v průběhu konverzní reakce kyslíčnicku uhelnatého nedošlo k metanační reakci, která by měla za následek přehřátí katalyzátoru a ztrátu jeho aktivity, musí být poměr páry : plyn nad 0,6, výhodněji 0,8. Protože konverze i metanizace jsou exotermní reakce, může dojít k přehřátí katalyzátoru nejen následkem náhlého poklesu, ale i vzestupu obsahu vodní páry v plynu. Při konverzi kyslíčnicku uhelnatého v plynech vyrobených shora zmíněnými postupy, obsahujícími nad 45 % mol kyslíčnicku uhelnatého, nelze bez mezivypírky kyslíčnicku uhlíkatého dosáhnout takového stupně konverze kyslíčnicku uhelnatého vodní parou, aby pro výrobu vodíku bylo použitelné metanační odstranění kyslíčnicku uhelnatého po předchozí vypírce kyslíčnicku uhlíkatého. Navíc po dosažení žádaného stupně konverze kyslíčnicku uhelnatého po mezivypírce kyslíčnicku uhlíkatého a úplné vypírce sirných sloučenin na obsah pod 0,1 ppm je nutné použít nízkoteplotního měděného katalyzátoru, což vytváří spolu s vysokoteplotním katalyzátorem kombinaci s velmi odlišným chováním vůči katalitickým jedům. Energetická účinnost celé linky je snížena v důsledku úplného ochlazení plynů z parciální oxidace pro vytvoření podmínek k částečné vypírce sirných sloučenin a opakovaným chlazením pro vypírku kyslíčnicku uhlíkatého, vznikajícího v části vysokoteplotní konverze kyslíčnicku uhelnatého.

Nyní bylo zjištěno, že vyhovujícího stupně konverze kyslíčnicku uhelnatého vodní parou, obsaženého v plynech z parní nebo kyslíkoparní oxidace uhlíkatých sloučenin, lze výhodně dosáhnout v jednom alespoň dvoustupňovém reaktoru nebo až třech reaktorech zapojených za sebou přímo s plynem z parciální oxidace při jeho nasycení vodou např. quenchováním a dosycováním vstříkáním vody mezi vrstvy nebo mezi reaktorové stupně konverze kyslíčnicku uhelnatého.

Podstata způsobu výroby vodíku nízkoteplotní konverzí kyslíčnicku uhelnatého vodní parou z plynů parní nebo kyslíkoparní oxidace uhlíkatých surovin za přítomnosti sir-

ných sloučenin a současně nežádoucích látek, jako je karbonylsulfid, sirouhlík, nenasycené organické sloučeniny, heterosloučeniny, na látky snadněji odstranitelné absorpčními nebo adsorpčními způsoby za přítomnosti nízkoteplotních síreodolných katalyzátorů, případně v kombinaci s katalyzátory Fe-Cr nebo Co-Mo spočívá podle vynálezu v tom, že konverze probíhá na katalyzátoru v nejméně dvou vrstvách, který se nesíří a technicky aktivizuje při teplotách 50 až 280 °C plynem obsahujícím minimálně 1g/m³ sirných sloučenin po dobu alespoň 12 hodin a při minimálním prosazení 150 obj. na obj. katalyzátoru za 1 hodinu a po skončení síření se uvede směs plynu a vodní páry při vstupní teplotě 200 až 250°C, 260 až 300°C a 200 až 250°C v prvním a dalších konverzních stupních, tlaku 0,1 až 10 MPa, výhodně 1 až 6 MPa, poměru páry k plynu v prvním konverzním stupni 0,05 až 3, výhodně 0,1 až 1,6 a v dalších stupních 0,6 až 1,4 a 0,8 až 3, výhodně 1,2 až 1,6, vztaženo na celkové množství přidané vodní páry a) nebo vody a plyn na vstupu do systému a při zatížení 500 až 3 000 obj. na obj. katalyzátoru a hodinu, vztaženo na suchý vstupní plyn a celkový objem katalyzátoru.

Nízkoteplotní síreodolný katalyzátor (dále jen NSOK) je obvykle katalyzátor typu Co-Mo-O-S alkalizovaný kyslíčnickem nebo solemi kovů I. a nebo II. skupiny periodické soustavy prvků. Jedná se o katalyzátor s polyfunkčními vlastnostmi, jejichž specifické účinnosti konverze kyslíčnicku uhlíkatého, hydrolýzy karbonylsulfidu, sirouhlíku, hydrogenace nenasycených organických sloučenin a hydrogenolýzy heterosloučenin lze ovlivnit zejména množstvím přidaného alkalizačního činidla a nebo částečnou nebo úplnou náhradou kobaltu niklem. Je proto možné současně s konverzí kyslíčnickem uhelnatého vodní parou provádět transformaci nežádoucích příměsí v plynu na látky odstranitelné známými postupy adsorpce a nebo absorpce.

Protože katalyzátory typu NSOK mají startovací teploty kolem 200°C a pracovní teploty 200 — 490 °C a prakticky nekatalyzují metanační reakce, nehrozí nebezpečí přehřátí ani katalyzátoru, ani konstrukčního materiálu reaktorů v případě náhlé změny obsahu vodní páry v plynu ať již jedním nebo druhým směrem a poměr páry : plyn může kolísat v rozmezí 0,005-3. Výhodně ovšem pracuje katalyzátor při poměru Pára : plyn 0,1—2 při celkovém tlaku 0,1—10 MPa, zatížení 500—12 000 h⁻¹ (vztaženo na suchý vstupní plyn), výhodně 2 000 — 6 000 h⁻¹ a při obsahu sirných sloučenin v plynu nad 20 ppm (jako sirovořík), výhodně nad 100 ppm. Vysoká aktivita katalyzátoru typu NSOK umožňuje minimalizovat počet konverzních stupňů a dosáhnout žádaného stupně konverze kyslíčnicku uhelnatého vod-

ní parou bez mezivypírky kysličníku uhličitého a bez předchozího odstranění sirných sloučenin, čímž lze podle stupně využití dosáhnout až úplného odstranění přídavné páry jak pro konverzi kysličníku uhelnatého, tak i pro předvypírku sirovodíku, jakož i pro hydrolýzu a hydrogenolýzu sirných sloučenin na sirovodík, případně i hydrogenaci hetero- a nenasycených organických sloučenin. Pokud plyn neobsahuje karbonyly kovů a mechanické nečistoty, které by mohli zanášet a zalepovat katalyzátor, je předpoklad vysoké životnosti katalyzátoru NSOK a to proto, že je nejen necitlivý na jedy, ale sirnými „jedy“ se dokonce aktivizuje. Nevýhodou postupu s NSOK katalyzátorem je nemožnost jeho použití pro konverzi kysličníku uhelnatého v plynech zcela prostých katalytických jedů, např. pro konverzi plynů z parního reformingu.

Příklad

Katalyzátor typu NSOK byl naplněn do tří za sebou zařazených pokusných reaktorů v množství 330, 1 000, 1 000 cm³ katalyzátoru. Katalyzátor byl nasířen v průtoku 250 l/h⁻¹ plynu obsahujícího až 8 g/m³ sirovodíku a síření probíhalo po dobu 18 hodin při teplotě lineárně stoupající až na 240°C. Při této teplotě byl zaveden do prvního reaktoru plyn obsahující 48 % mol. kysličníku uhelnatého a 51 % mol. vodíku. Zbytek tvořily inertní, 20–60 ppm sirovodíku a až 15 ppm

pentakarbonylu železa. Do proudu byla nastříknuta voda tak, aby poměr páry ku plynu byl 0,25. Za těchto podmínek a při zatížení 6 000 obj. na obj. a h⁻¹ (vztaženo na suchý vstupní plyn) byl obsah kysličníku uhelnatého na výstupu z prvního reaktoru 25 % mol. kysličníku uhelnatého a teplota se zvýšila na 410°C. Po nástřiku vody za první reaktor na poměr páry ku plynu 0,8 (vztaženo na suchý plyn vstupující do prvního reaktoru) byla teplota reakční směsi upravena na 280°C a zavedena do druhého reaktoru, kde konverzí kysličníku uhelnatého došlo ke snížení obsahu kysličníku uhelnatého na 2,9 % mol. (v suchém plynu) a ke zvýšení teploty na 410°C. Po opakovaném nástřiku vody na poměr páry ku plynu 1,4 (vztaženo na celkové množství přidané vody) a suchý vstupní plyn do prvního reaktoru snížil obsah kysličníku uhelnatého na 0,5 % mol. (v suchém plynu) a teplota se zvýšila na 240°C. Variací podmínek na jednotlivých reaktorech při celkovém prosazení vstupního plynu 1 000 h⁻¹ (vztaženo na celkový objem použitého katalyzátoru) bylo možné dosáhnout po měsíčním nepřetržitém provozu pokusných reaktorů obsahu kysličníku uhelnatého v suchém plynu na výstupu ze systému pod 0,4 % mol. Obsah pentakarbonylu železa za prvním reaktorem byl menší jak 0,1 ppm.

Předmět vynálezu

Způsob výroby vodíku nízkoteplotní konverzí kysličníku uhelnatého vodní parou z plynů z parní nebo kyslíkoparní oxidace uhlíkatých surovin za přítomnosti sirných sloučenin a současně konverze nežádoucích látek na látky snadněji odstranitelné absorpcími nebo adsorpcími způsoby za přítomnosti nízkoteplotních síreodolných katalyzátorů, případně v kombinaci s katalyzátory Fe-Cr nebo Co-Mo vyznačený tím, že konverze probíhá na katalyzátoru v nejméně dvou vrstvách, které se nasíří a technicky aktivizuje při teplotách 50 až 280°C plynem obsahujícím minimálně 1 g/m³ sirných sloučenin po dobu alespoň 12 hodin a při

minimálním prosazení 150 obj. na obj. katalyzátoru a 1 hod. a po skončení síření se uvede směs plynu a vodní páry při vstupní teplotě 200 až 250°C, 260 až 300°C a 200 až 250°C v prvním a dalších konverzních stupních, tlaku 0,1 až 10 MPa, výhodně 1 až 6 MPa, poměru páry k plynu v prvním konverzním stupni 0,05 až 3, výhodně 0,1 až 1,6 a v dalších stupních 0,6 až 1,4 a 0,8 až 3, výhodně 1,2 až 1,6, vztaženo na celkové množství přidané vodní páry a/nebo vody a plynu na vstupu do systému a při zatížení 500 až 3 000 obj. na obj. kat. a hodinu, vztaženo na suchý vstupní plyn a celkový objem katalyzátoru.