



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

203761
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 10 G 11/00

(22) Přihlášeno 11. 04. 79
(21) (PV 2470-79)

(40) Zveřejněno 30. 06. 80

(45) Vydáno 15. 06. 83

(75)

Autor vynálezu

NOVOHRADSKÝ MIROSLAV ing. a HOUDA RUDOLF, PRAHA

(54) Způsob výroby plynu bohatého vodíkem a metanem z kapalných uhlovodíků a vodní páry

1

Vynález se týká způsobu výroby plynu bohatého vodíkem a metanem z kapalných uhlovodíků a vodní páry v kontinuálně pracujícím zařízení při tlaku atmosférickém nebo zvýšeném do 3,0 MPa na katalyzátoru obsahujícím 30 až 60 % niklu, 1 až 5 % manganu, 5 až 40 % kysličníku hlinitého a 5 až 40 % kysličníku křemičitého ve formě křemeliny s obsahem nad 80 % hmotnostních kysličníku křemičitého při poměru 1 hmot. díl kysličníku hlinitého ku 1 až 2 hmotnostním dílům kysličníku křemičitého.

Dosavadní způsoby štěpení kapalných uhlovodíků pracují při vyšších teplotách v rozmezí 650 až 850 °C. Vyrobený plyn obsahuje 2 až 15 % metanu a jeho kalorická hodnota musí být proto upravována přidáním zemního plynu. Probíhající štěpné reakce jsou spojeny s potřebou dodávky velkého množství endotermního tepla, které je buď příčinou nižší účinnosti procesu, anebo vyžaduje používat složitá technologická zařízení. Štěpicí nízkotlaká zařízení pracují obvykle cyklickým způsobem. Potřebné reakční teplo se dodává v topné periodě a vlastní štěpení probíhá jen v pracovní periodě. Doba obou period je přibližně stejná, takže výkony těchto zařízení na objemovou jednotku katalyzátoru jsou poloviční, například patenty NSR č. 1 009 334, 1 029 117, 1 085 859 a

2

další. Nízkotlaká kontinuálně pracující štěpná zařízení využívají pro štěpení buď drahého kyslíku, nebo levného vzduchu, avšak získaný plyn obsahuje 50 % dusíku a jeho využití je velmi omezené, například patenty NSR č. 1 038 229, 1 081 448, 1 086 216 a další. Tlaková štěpicí zařízení pracují s katalyzátorem uloženým v trubkách, které musí odolávat nejenom tlaku, ale i vysoké teplotě. Trubky jsou dále namáhány i přestupem značného množství tepla. Pro usnadnění přestupu tepla jsou trubky 10 až 14 m dlouhé. Značná délka trubek má zvýšené požadavky na pevnost trubek v ohybu a na uchycení trubek v konstrukci. Ke zvýšení účinnosti jsou tato zařízení vybavena nákladnými výměníky, které využívají teplo v odcházejícím kouřovém a štěpném plynu.

Nevýhody odstraňuje způsob podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že při výrobě plynu se provozní teplota udržuje v rozmezí 360 až 460 °C, příkon uhlovodíků 2 až 30 g na každý 1 g katalyzátoru za 1 hodinu, příkon vodní páry 0,75 až 4,0 g na 1 g uhlovodíku. Základem postupu je nízká provozní teplota štěpení, která podle požadavků na štěpení a stáří katalyzátoru se pohybuje mezi 360 až 460 °C. Tuto nízkou teplotu umožňuje dosáhnout katalyzátor obsahující 30 až 60 % niklu, 1 až 5 % manganu,

5 až 40 % kyslíčnicku hlinitého a 5 až 40 % kyslíčnicku křemičitého ve formě křemeliny s obsahem nad 80 % hmotn. kyslíčnicku křemičitého při poměru 1 hmotnostní díl kyslíčnicku hlinitého ku 1 až 2 hmotnostním dílům kyslíčnicku křemičitého.

Nízká provozní teplota dovoluje podstatně zjednodušit provozní zařízení, které nepotřebuje vnitřní vyzdívku, zjednodušuje předehřívání vstupních surovin, zmenšuje tepelné namáhání trubek naplněných katalyzátorem a snižuje tepelné ztráty. Nízká provozní teplota zvyšuje obsah metanu v plynu.

Probíhající reakce jsou buď exotermní a stačí podle způsobu provozu buď samy se udržet v chodu, anebo jsou endotermní a je zapotřebí vnější přívod tepla 83 až 830 KJ, tj. 20 až 200 kcal na každý 1 g předehřáté suroviny za 1 hodinu. Štěpení probíhá za atmosférického i zvýšeného tlaku do 3,0 MPa. který spolu s příkonem uhlovodíkové suroviny a vodní páry ovlivňují obsah vodíku a metanu ve výstupním plynu v rozmezí 2 až 50 % vodíku a 10 až 80 % metanu. Současně se změnou příkonu vstupních surovin, tlaku a teploty se mění tepelné zabarvení probíhajících dějů od kladné do záporné hodnoty. Cyklickou změnou provozních parametrů lze celý proces udržet v chodu bez přímého chlazení nebo ohřívání lože katalyzátoru. Reaktor je upraven buď tak, že katalyzátor je uložen v trubkách o průměru 100 až 200 mm, výšky 1000 až 2000 mm, které jsou vně vyhřívány, nebo je uložen ve vrstvě výšky 1000 až 2000 mm, kterou procházejí trubky určené k ohřívání, případně i chlazení lože katalyzátoru, anebo reaktor není opatřen ani ohříváním ani chlazením a regulace teploty se děje cyklickou změnou provozních podmínek.

Další zjednodušení zařízení nastane v případě použití exotermní reakce, kdy katalyzátor je nasypán v šachtě výšky 1000 až 2000 mm a průměru 500 až 2000 mm. Odvod a případně přívod tepla je zajištěn soustavou trubek uložených v loži katalyzátoru.

Nejjednodušší případ provozního zařízení pro štěpení uhlovodíků vodní párou nastane, když periodicky se mění příkon vodní páry a příkon vstupních surovin, čímž se mění provoz exotermní v endotermní a naopak.

Periodickou změnou provozních podmínek v rozmezí 0,75 až 4,0 g vodní páry na 1 g vstupního uhlovodíku, v rozmezí provozní teploty 360 až 460 °C a v rozmezí příkonu 2 až 30 g uhlovodíkové suroviny za 1 hodinu na 1 g katalyzátoru se udrží provoz autotermně v chodu.

Provozní podmínky jsou dále ovlivňovány složením vstupní suroviny, kterou mohou být uhlovodíky alifatické, cyklické i aromatické s bodem varu do 400 °C, bez sirných sloučenin.

Příklad 1

Vstupní uhlovodíkovou surovinou pro štěpení byl kondenzát ze zemního plynu s bodem varu do 130 °C, průměrného složení $C_{6,66}H_{14,04}$ hustoty 0,722 g/cm³, průměrné molekulové hmotností 93,89, bez sirných sloučenin.

Příkon vstupní suroviny byl 0,78 g na 1 g katalyzátoru za 1 hodinu. Váhový poměr uhlovodíku k vodní páře byl 1 g ku 3,77 g.

Štěpení probíhalo při teplotě 420 až 450 °C na katalyzátoru Ni-Al₂O₃ — Mn-SiO₂ podle čs. autorského osvědčení č. 177631. Katalyzátor byl uložen v trubce vně vyhříváné s poměrem průměru lože katalyzátoru k výšce 1 ku 10. Probíhající děj byl endotermní s přibližným množstvím dodaného tepla 230 KJ (55 kcal) / 1 mol.

Složení vyrobeného plynu

CO ₂	23,6 % obj.
nenas. uhl.	0,6 % obj.
H ₂	46,6 % obj.
N ₂	0,6 % obj.
CO	0,6 % obj.
CH ₄	28,6 % obj.
spalné teplo	17,79 MJ/m ³ (4249 kcal/m ³)

Vyrobený plyn lze využít jako detoxikovaný svítiplyn zejména pro krátkodobé odběry z menších jednotek.

Příklad 2

Vstupní surovinou pro štěpení byl kondenzát ze zemního plynu podle specifikace v příkladu 1.

Příkon vstupní suroviny byl 14,11 g na 1 gram katalyzátoru za 1 hodinu. Váhový poměr uhlovodíku k vodní páře byl 1 g ku 1,3 gramu.

Štěpení probíhalo při teplotě 380 až 450 °C na katalyzátoru Ni-Al₂O₃ — Mn-SiO₂ podle čs. autorského osvědčení č. 177631.

Katalyzátor byl uložen ve vrstvě o poměru průměru ku výšce 1 ku 1. Odvod tepla byl zajištěn vedením a vnějším chlazením. Probíhající děj byl exotermní s přibližným množstvím uvolněného tepla 83,6 KJ (20 kcal) / 1 mol.

Složení vyrobeného plynu

CO ₂	22,2 % obj.
nenas. uhl.	0,8 % obj.
H ₂	16,2 % obj.
N ₂	0,4 % obj.
CO	1,4 % obj.
CH ₄	59,0 % obj.
spalné teplo	26,22 MJ/m ³ (6221 kcal/m ³)

Po vyprání CO₂

2,6 % obj.
1,0 % obj.
20,3 % obj.
0,5 % obj.
1,7 % obj.
73,4 % obj.
32,75 MJ/m ³ (7822 kcal/m ³)

Vyroběný plyn je vhodný jako náhrada zemního plynu pro krátkodobé odběry nebo karburaci nízkokalorického plynu.

Příklad 3

Vstupní surovinou pro štěpení byl kondenzát ze zemního plynu podle specifikace v příkladu 1.

Provozní parametry štěpení se cyklicky mění podle periody exo- nebo endotermní.

V periodě exotermní příkon vstupní suroviny byl 14,11 g na 1 g katalyzátoru za hodinu, příkon vodní páry byl 1,3 g na každý 1 g vstupní suroviny a teplota katalyzátoru se pohybovala mezi 380 až 450 °C. Doba trvání exotermní periody byla 2 až 5 min. Během ní se uvolnilo na každý g katalyzátoru

přibližně 1170 KJ (280 kcal) za 1 hodinu trvalého provozu.

Vystoupením teploty na 450 °C byla zahájena endotermní perioda. Příkon vstupní suroviny se snížil na 5 g kondenzátu na každý 1 g katalyzátoru za hodinu, příkon vodní páry se zvýšil na 3,77 g na 1 g vstupní suroviny a teplota postupně klesala ze 450 na 380 °C. Doba trvání endotermní periody byla 2 až 5 min. Potřeba tepla během endotermní periody byla 1170 KJ (280 kcal) na každý g katalyzátoru za 1 hodinu trvalého provozu.

Štěpení probíhalo na katalyzátoru Ni-Al₂O₃ — Mn-SiO₂ podle čs. autorského osvědčení č. 177631. Katalyzátor byl uložen ve vrstvě o poměru průměru k výšce 1 ku 1. Regulace teploty v celém loži katalyzátoru se zajišťovala cyklickým provozem.

Objem a složení plynu vyrobeného na 1 g katalyzátoru za 1 hodinu

Perioda	exotermní	endotermní	exotendotermní
Výroba plynu	23,99 l	12,29 l	36,28 l
CO ₂	22,2 % obj.	23,6 % obj.	22,68 % obj.
nenas. uhl.	0,8 % obj.	0,6 % obj.	0,7 % obj.
H ₂	16,2 % obj.	44,6 % obj.	26,49 % obj.
N ₂	0,4 % obj.	0,6 % obj.	0,50 % obj.
CO	1,4 % obj.	0,6 % obj.	1,13 % obj.
CH ₄	59,0 % obj.	28,0 % obj.	48,48 % obj.
spalné teplo	17,79 MJ/m ³ (4249 kcal/m ³)	26,12 MJ/m ³ (6221 kcal/m ³)	22,83 MJ/m ³ (5462 kcal/m ³)

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby plynu bohatého vodíkem a metanem z kapalných uhlovodíků a vodní páry v kontinuálně pracujícím zařízení při tlaku atmosférickém nebo zvýšeném do 3,0 MPa na katalyzátoru obsahujícím 30 až 60 procent niklu, 1 až 5 % manganu, 5 až 40 procent kysličníku hlinitého a 5 až 40 % kysličníku křemičitého, vyznačený tím, že při výrobě plynu se provozní teplota udržuje v rozmezí 360 až 460 °C, příkon uhlovodíků s bodem varu do 200 °C 2 až 30 g na každý 1 g katalyzátoru za 1 hodinu, příkon vodní páry 0,75 až 4,0 g na 1 g uhlovodíku.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že výroba plynu probíhá při příkonu 10 až 30 gramů uhlovodíku na 1 g katalyzátoru, příkonu 2,0 až 4,0 g vodní páry na 1 g uhlo-

vodíku v zařízeních s vnějším přívodem tepla.

3. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že výroba plynu probíhá při teplotě 360 až 400 °C při příkonu 2 až 10 g uhlovodíku na 1 g katalyzátoru, příkonu 1,2 až 2,0 g vodní páry na 1 g uhlovodíku v zařízeních s odvodem tepla.

4. Způsob výroby plynu podle bodu 1 vyznačený tím, že výroba plynu probíhá cyklicky v exotermní periodě za příkonu 10 až 18 g uhlovodíku na 1 g katalyzátoru, příkonu vodní páry 1,2 až 2,0 g na 1 g uhlovodíku, a v následující endotermní periodě za příkonu 2 až 10 g uhlovodíku na 1 g katalyzátoru, příkonu vodní páry 2,0 až 4,0 g na 1 g uhlovodíku.