



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

222807
(11) (B1)

[51] Int. Cl.³
C 01 B 3/54

[22] Přihlášeno 08 06 81
[21] (PV 4230-81)

[40] Zveřejněno 30 11 82

[45] Vydáno 15 03 86

(75)

Autor vynálezu

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

(54) Způsob odstraňování kyslíkatých sloučenin uhlíku z technického vodíku

1

2

Vynález se týká způsobu odstraňování kyslíkatých sloučenin z technického vodíku methanací na niklových katalyzátorech, případně modifikovaných drahými kovy 8. skupiny periodického systému, při němž probíhá reakce na niklových katalyzátorech o různém obsahu aktivní složky, který se v reaktoru nejprve redukuje. Použití katalyzátoru s vysokým obsahem aktivní složky ve vstupní vrstvě katalyzátorového lože umožní snížit teplotu na vstupu do methanace na 110 až 270 °C, čímž se dosáhne úspor energie. Způsob současně umožňuje sledovat průběh deaktivace katalyzátoru pomocí průběhu teplot v methanačním reaktoru.

Vynález se týká zlepšeného způsobu odstraňování kyslíkatých sloučenin uhlíku z technického vodíku jejich hydrogenací na methan na niklových nosičových katalyzátorech nebo na nosičových katalyzátorech obsahujících drahé kovy 8. skupiny periodické soustavy prvků.

Mezi nejrozšířenější způsoby výroby vodíku patří jeho výroba konverzí kysličníku uhelnatého vodní párou s následující vypírkou CO_2 a převedením zbytkových kysličníků uhlíku hydrogenací vodíkem na methan na niklových katalyzátorech na nosičích, případně na nosičových katalyzátorech obsahujících drahé kovy 8. skupiny periodické soustavy prvků, zejména rutenium. Přitom není rozhodující, z jaké suroviny a jakým způsobem byl zpracováván plyn vyroben. V poslední době se využívá katalyzátorů s obsahem NiO 15 až 25 % hmot., případně 0,2 až 5 % hmot. drahých kovů na nosičích. Průmyslové plyny obsahují četné stopové jedy, např. síru a chlor, které snižují aktivitu všech dosud používaných typů katalyzátorů. Rovněž karbonyly železa a niklu snižují aktivitu katalyzátoru, a to zejména nízkokoncentračních katalyzátorů obsahujících drahé kovy. Proto se využití těchto katalyzátorů za teplot pod 250°C stává problematickým s ohledem na jejich cenu a životnost. U niklových katalyzátorů stoupá aktivita s rostoucím obsahem niklu, ale současně stoupá také úměrně s obsahem niklu jejich cena, přesto však jsou ve srovnání s katalyzátory obsahujícími drahé kovy levnější a dostupnější.

Podle vynálezu byl nalezen nový způsob odstraňování kyslíkatých sloučenin uhlíku z technického vodíku jejich hydrogenací na methan na niklových nosičových katalyzátorech nebo na nosičových katalyzátorech obsahujících drahé kovy 8. skupiny periodické soustavy prvků, které se plní do reakčního prostoru v oxidické nebo předredukované formě, jehož podstata spočívá v tom, že se technický vodík uvádí na katalyzátorovou vrstvu, která je tvořena nejméně dvěma druhy katalyzátoru s rozdílným obsahem aktivního niklu, případně modifikovanými drahými kovy 8. skupiny periodické soustavy prvků, které se před zahájením methanační redukce redukuje vodíkem nebo technickým vodíkem při teplotách postupně stoupajících na 300 až 350°C při tlaku $0,1$ až 10 MPa a při objemové rychlosti redukčních plynů 250 až 3000 obj./obj. h po dobu nejméně 12 hodin, u předredukovaného katalyzátoru nejméně 4 hodiny, načež se teplota katalyzátorového lože postupně sníží na 190 až 270°C , výhodně 210 až 250°C , při níž začíná probíhat methanační čištění technického vodíku na 5 ppm kyslíkatých látek v plynu vystupujícím z katalyzátorového lože, při objemové rychlosti 5000 až 10000 obj./obj. katalyzátoru za hodinu, přičemž se sleduje průběh stárnutí a otravy katalyzátorového lože měřením teplotního profilu v tomto loži a

při dosažení 9000 až 12000 obj./obj. aktivního katalyzátoru se reakce odstaví a část deaktivovaného katalyzátoru se nahradí aktivním.

Vstupní vrstva katalyzátorového lože obsahuje katalyzátor s nejvyšším obsahem niklu, výhodně 30 až 50 % hmot. NiO a výstupní vrstva katalyzátoru s nejnižším obsahem niklu, výhodně 10 až 25 % hmot. NiO a/nebo katalyzátor částečně deaktivovaný v předchozím pracovním cyklu.

Při zpracování průmyslových plynů za použití katalyzátorů s obsahem NiO nad 30 % hmot. lze výhodně provádět dočišťování technického vodíku při startovacích teplotách 200 až 260°C , čímž se dosáhne významného snížení spotřeby energie v linkách vybavených předehříváčem plynu na vstupu do methanačního reaktoru a které dosud pracují se startovací teplotou 280 až 300°C . Vzhledem k vyšší ceně katalyzátorů s vyšším obsahem Ni je výhodné plnit reaktor dvěma nebo více druhy Ni -katalyzátorů, případně i v kombinaci s katalyzátory aktivovanými drahými kovy.

Při použití pouze Ni -katalyzátorů s různým obsahem Ni se reaktor výhodně naplní tak, že obsah Ni katalyzátoru použitým k plnění klesá ve směru proudění plynu. V případě, že plyn neobsahuje karbonyly obecných kovů nebo jiné jejich těkavé sloučeniny a ostatní jedy, může být výhodné naplnit vstupní vrstvu reaktoru nízkoteplotním katalyzátorem aktivovaných drahými kovy.

Zásadním problémem při stanovení praktické životnosti katalyzátorové náplně methanačního reaktoru při použití katalyzátorů s rozdílným obsahem Ni a stanovení vhodného časového intervalu k částečné nebo úplné výměně katalyzátorové náplně je určení stupně a rychlosti deaktivace katalyzátoru jak stárnutím, tak otravou jedy obsaženými v průmyslovém plynu. Methanizační reakce se vyznačuje rychlým vzrůstem teplot v katalytickém loži na teplotu danou vstupní teplotou plynu, obsahem v plynu přítomných kyslíkatých látek a požadovanými koncovými podmínkami, tj. obsahem CO a CO_2 . Rozhraní mezi deaktivovanou a aktivní částí náplně je dosti ostře ohraničeno.

Účinek způsobu podle vynálezu je znázorněn na přiložených výkresech obr. 1 a obr. 2.

Průběh deaktivace katalyzátorů v methanačním reaktoru je uveden na obr. 1, který znázorňuje teplotní profily v katalyzátorovém loži katalyzátoru K_1 s obsahem NiO 24 % hmot. a katalyzátoru K_2 s 39 % hmot. NiO jako funkci provozní doby t , kde T je teplota v katalyzátorovém loži, t_r , t_i jsou veličiny úměrné době provozu a jim příslušné křivky znázorňují teplotní profil po délce lože l a době provozu t_i (t_r), přičemž $t_{i+1} > t_i$. Křivky označené t_i (t_r) znázorňují zároveň rychlost deaktivace katalyzátorů K_1 a K_2 a určují rozhraní mezi deaktivovanou a nedesaktivovanou částí katalyzátorové ná-

plně. Za standardních provozních podmínek závisí teplotní profil v loži katalyzátoru i na jeho aktivitě. Aktivita a hlavně jeho životnost, tj. zejména odolnost katalytickým jedům, jsou primárně ovlivněny obsahem Ni v katalyzátoru. Čím nižší je obsah NiO v katalyzátoru, tím rychleji se posouvá teplotní profil v loži katalyzátoru ve směru proudění a klesá gradient nárůstu teploty.

Pro určitou náplň reaktoru a při konstantním prosazení technického vodíku stejného složení jak do obsahu kyslíkatých látek, tak i jedů, je průběh deaktivace až do prvního průniku kyslíkatých jedů prakticky lineární, vyjádřený v souřadnicích čas — efektivní objemová rychlost V_{li} , což je průtok procesního plynu v m^3 vztažený na objem nedesaktivované části katalyzátorové náplně. Tato závislost s přihlédnutím k obsahu CO a CO₂ v plynu po methanaci je znázorněna na obr. 2, který ukazuje časový průběh účinnosti methanace opět pro oba zmíněné druhy katalyzátorů s obsahem NiO 24 % K₁ a 39 % K₂,

kde

V_{li} — efektivní objemová rychlost plynu na katalyzátoru K₁,

V_{2i} — dtto pro katalyzátor K₂,

t_1, t_2 — veličiny úměrné době provozu.

Na obou obrázcích představuje t_1 moment najetí nové náplně a t_2 , t_3 vyjadřují prakticky využitelný časový fond, tj. provozní dobu, během které je obsah kyslíkatých látek v plynu pod 10 ppm obj. Po uplynutí této doby lze krátkodobě dosáhnout požadované konverze již jen zvyšováním reakční teploty. Z uvedeného plyne, že pro daný reaktorový systém je časový úsek mezi dvěma částečnými nebo úplnými výměnami katalyzátorů určen druhem katalyzátoru, jeho zatížením procesním plynem a čistotou procesního plynu, který je dán obsahem jedů jak katalytických, tak i zalepujících póry katalyzátoru. Aktivita katalyzátorů s různým obsahem NiO je uvedena v příkladu 1, který předkládá výsledky měření aktivity v laboratorním reaktoru a výsledky provozních zkoušek využití katalyzátoru s obsahem NiO 24 % hmot., před a po částečné náhradě katalyzátorem s obsahem 39 % hmot. NiO pak v příkladech 2 a 3.

Příklad 1

Laboratorní porovnání aktivity katalyzátorů s různým obsahem NiO 1 až 24 %; 2 až 38 % hmot.

250 ml katalyzátoru původního zrnění bylo naplněno do lamoratorního neisotermního neadiabatického reaktoru a redukováno čistým vodíkem 16 hodin při postupně rostoucí teplotě z 20 na 300 až 350 °C při průtoku vodíku 500 litrů za hodinu a při tlaku

3 MPa. Po skončení redukce byl zaveden vodík obsahující 0,8 % CO a cca 80 ppm obj. CO₂ a při tlaku 3 MPa a objemovém zatížení 10 000 h⁻¹ (1 t plynu/1 t katal./h) sledován průnik CO a CO₂ jako funkce klesající teploty.

Katalyzátor	1	2
Teplota průniku ve °C (obsah CO a CO ₂ nad 10 ppm)	205	180

Příklad 2

Provozní výsledky s katalyzátorem 1 až 24 % NiO

Methanizační reaktor s náplní 9 m³ katalyzátoru pracoval při následujících podmínkách:

Složení vstupního plynu:

0,15 % mol. CO ₂ ,
0,40 % mol. CO,
97,0 % mol. H ₂ ,
2,45 % mol. inerty.

Objemová rychlost 5800 h⁻¹; vstupní teplota 285 °C; zvýšení teploty reakčním teplem methanace 38 °C.

Vstupní plyn byl predehříván na reakční teplotu jednak výměňkovým systémem a jednak elektrickým predehřívatelem. Teplotní profil byl sledován měřením teploty termočlánky rozmístěnými po délce lože katalyzátoru. Zbytkový obsah CO + CO₂ byl pod 2 ppm. Po deaktivaci 40 % náplně a při objemové rychlosti 9600 h⁻¹, vztaženo na nedesaktivovanou část náplně došlo k průniku CO a CO₂. Zvýšení vstupní teploty pomohlo jen krátkodobě a bylo nutno vyměnit náplň katalyzátoru.

Příklad 3

Provozní výsledky s kombinovanou náplní katalyzátorů 1 a 2

Z reaktoru podle příkladu 2 byly odebrány 4 m³ katalyzátoru 1 a nahrazeny 4 m³ katalyzátoru 2 s 39 % NiO. Po vyhřátí a redukcí nové náplně společně se starou částí byl reaktor uveden na provozní podmínky stejné jako v příkladu 2. Pouze vstupní teplota byla postupně snižována až do objevení se nepřijatelného obsahu CO + CO₂ na výstupu, kterého bylo dosaženo až při teplotě 200 °C. Z důvodů provozní jistoty byla pak provozní teplota na vstupu do reaktoru zvýšena na 220 až 230 °C, kdy obsah kyslíkatých látek na výstupu se pohybuje pod 1 ppm. Bylo dosaženo snížení spotřeby energie z 460 na 210 kW.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob odstraňování kyslíkatých sloučenin uhlíku z technického vodíku jejich hydrogenací na methan na niklových nosičových katalyzátorech, nebo na nosičových katalyzátorech obsahujících drahé kovy 8. skupiny periodické soustavy prvků, které se plní do reakčního prostoru v oxidické nebo předredukované formě, vyznačený tím, že technický vodík se uvádí na katalyzátorovou vrstvu, která je tvořena nejméně dvěma druhy katalyzátoru s rozdílným obsahem aktivního niklu, případně modifikovanými drahými kovy 8. skupiny periodické soustavy prvků, které se před zahájením methanační reakce redukují vodíkem nebo technickým vodíkem při teplotách postupně stoupajících na 300 až 350 °C při tlaku 0,1 až 10 MPa a při objemové rychlosti redukčních plynů 250 až 3000 obj./obj./h po dobu nejméně 12 hodin, u předredukovanych nejméně 4 hodiny, načež se teplota katalyzátorového lože po-

stupně sníží na 190 až 270 °C, výhodně 210 až 250 °C, při níž začíná probíhat methanační čištění technického vodíku na 5 ppm kyslíkatých látek v plynu vystupujícím z katalyzátorového lože, při objemové rychlosti 5000 až 10 000 obj./obj. katalyzátoru za hodinu, přičemž se sleduje průběh stárnutí a otravy katalyzátorového lože měřením teplotního profilu v tomto loži a při dosažení 9000 až 12 000 obj./obj. aktivního katalyzátoru se reakce odstaví a deaktivovaný katalyzátor se nahradí aktivním.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že vstupní vrstva katalyzátorového lože obsahuje katalyzátor s nejvyšším obsahem niklu, výhodně 30 až 50 % hmot. NiO, a výstupní vrstva obsahuje katalyzátor s nejnižším obsahem niklu, výhodně 10 až 25 % hmot. NiO, a/nebo katalyzátor částečně deaktivovaný v předchozím provozním cyklu.

2 listy výkresů



