



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

241 882

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 29 06 84
(21) PV 5022-84

(51) Int. Cl.⁴

C 01 B 3/32

(40) Zveřejněno 22 08 85
(45) Vydáno 01 12 87

(75)
Autor vynálezu

ANDRUS LUDVÍK, LITVÍNOV; LOUKOTA JIŘÍ, MOST;
SCHAMBERGER JIŘÍ ing., BILINA; KUBIČKA RUDOLF doc.ingCSc., LITVÍNOV;
DOMALÍP VRATISLAV ing.; BRZOBOHATÝ PAVEL ing.;
VRZÁŇ JOSEF, MOST

(54)

Způsob zvýšení výroby vodíku

Způsob zvýšení výroby vodíku z generátorového plynu vzniklého zplyňováním ropných a dehtových zbytků parciální oxidací kyslíkem a vodní parou kombinací vysokoteplotní a nízkoteplotní konverze oxidu uhelnatého vodní parou a vypírkou oxidu uhličitého vodným roztokem technického trietanolaminu, při němž se odsířený generátorový plyn před vstupem na konverzi vypírá roztokem manganistanu draselného a po konverzi se kysličník uhličitý vypírá vodným roztokem trietanolamina s přidavkem aktivátoru.

Vynález se týká zplyňování ropných a dehtových zbytků parciální oxidací kyslíkem a vodní parou, čímž se získá surový generátorový plyn, který je výchozí surovinou pro výrobu vodíku a pro výrobu syntézních plynů určených k syntéze čpavku, metanolu, oxonaci olefinů apod.

Surový generátorový plyn vystupující z tlakových generátorů pracujících např. při tlaku 3,5 MPa se nejprve zbavuje obsažených sazí tlakovou vodní vypírkou a v dalším technologickém stupni se z tohoto plynu odstraní obsažený kyanovodík, sirovodík a karbonsulfid. Je obvyklé že takto předčištěný generátorový plyn je zbaven sirných sloučenin na hodnotu nižší než 20 mg/m_D^3 .

Z takto upraveného generátorového plynu se v dalších stupních získává technický vodík a syntézní plyny v potřebném poměru. Jestliže se (projektem určený a provozní praxí ustálený) poměr vyráběného vodíku a syntézních plynů změní, např. při zarážkách, při vyřazení výroby určitého produktu, např. metanolu a pod., je nezbytné omezit celkový objem výroby vycházející z předčištěného generátorového plynu. To je z ekonomického hlediska nevýhodné a proto bylo věnováno značné úsilí tomu, aby se při omezené výrobě syntézních plynů zvýšila výroba vodíku.

Při zvýšení výroby vodíku z dalšího předčištěného generátorového plynu to ale znamená vyšší zatížení úseku vysokoteplotní a nízkoteplotní konverse, vypírky oxidu uhličitého a metanizace zbytkových oxidů uhlíku na hodnotu menší než 10 ppm obj%. Pouhým zvýšením prosazení ale nelze projektovaný a provozně osvojený objem výroby vodíku zvyšovat.

Nyní bylo zjištěno, že lze zvýšit výrobu vodíku bez větších zásahů do stávajícího zařízení a jeho investičně náročných úprav.

Způsob zvýšení výroby vodíku z generátorového plynu vzniklého zplyňováním ropných a dehtových zbytků parciální oxidací kyslíkem a vodní parou kombinací vysokoteplotní a nízkoteplotní konverze oxidu uhelnatého vodní parou a vypírky oxidu uhličitého ve dvou stupních pomocí vodného roztoku technického trietanolaminu ^(TEA) spočívá podle vynálezu v tom, že odsířený generátorový plyn se před vstupem na konverzi vypírá roztokem manganistanu draselného a po konverzi se kysličník uhličitý vypírá vodným roztokem trietanolaminu s přísadkou aktivátoru, např. 1,6 diaminohexanu nebo/a bis/1-aminohexyl/aminu v množství 0,1 až 15 %.

Pracím vodným roztokem manganistanu draselného se odsířený generátorový plyn zbavuje před vstupem na konverzi karbonylů železa a niklu, které zanášejí konverzní katalyzátor a v úseku vypírky oxidu uhličitého pomocí 30 až 35% vodného roztoku technického trietanolaminu se zvýšení pracovní kapacity dosáhne přísadkou aktivátorů, které zvyšují rychlost vypírky oxidu uhličitého a současně zvyšují kapacitu pracovního roztoku. Pro praktickou aplikaci je důležité, aby účinnost přidaného aktivátoru byla taková, aby množství pracovní kapaliny mohlo být sníženo při zachování přibližně stejného hydrodynamického zatížení absorberů i při zvýšené výrobě vodíku.

Při výběru vhodných aktivátorů byla odzkoušena řada látek, především aminy, které obsahují v molekule nejméně jednu aminoskupinu primární a/nebo sekundární a/nebo terciární. Lze použít např. tyto aminy, jejich deriváty a nebo jejich směsi:

n-heptylamin, n-oktylamin, 2-etylhexylamin, isononylamin, isotridecylamin, diisobutylamin, di-sec.butylamin, dipentylamin, N-etylbutylamin, trioktylamin, N-etylcyklohexylamin, bis-(3-aminopropyl)methylamin, 3-azohexan-1,6-diamin, 1,6-diaminohexan, bis (1-aminohexyl) amin a pod.

Pro praxi jsou důležité především ty aminy, které jsou k dispozici na trhu a mají přiměřenou cenu.

Ke zlepšení vypírky oxidu uhličitého lze přidávat k pracímu roztoku jednotlivé aminy nebo jejich směsi v množství 0,1 až 15 %.

Jak se ale ukázalo, pro provozní aplikaci nepostačuje jen přídavek aktivátoru, ale navíc se požaduje, aby přidaný aktivátor nezvyšoval korozní působení cirkulujícího pracího roztoku, resp. aby se korosivní působení cirkulujícího pracího roztoku snižovalo. Při zkouškách se ukázalo, že těmto dvěma požadavkům vyhovuje např. 1,6 diaminohexan, bis (1-aminohexyl)amin, jejich směsi a z nich odvozené deriváty.

Vliv přídavku těchto aktivátoru je např. následující:

Prací kapalina	přidaný aktivátor	relativní rychlost vypírky	kapacita pracího roztoku $l_n CO_2/l$
30 % techn. TEA 70 % voda	-	1,02	17,5
35 % techn. TEA 65 % voda	-	1,0	18,9
30 % techn. TEA + 5 % aktivátor 65 % voda	1,6-diaminohexan	1,26	27,1
30 % techn. TEA + 5 % aktivátor 65 % voda	bis(1-aminohexyl) amin	1,29	28,4

Uvedené údaje byly naměřeny na laboratorním zařízení, kdy se pracovalo za laboratorní teploty pod atmosferickým tlakem oxidu uhličitého.

Příznivý vliv přidaného aktivátoru na snížení korozní vlastnosti cirkulující prací kapaliny byl hodnocen v provozním měřítku. Ukázalo se, že cirkulující prací kapalina s aktivátorem obsahuje méně sloučenin železa, méně popelovin a méně filtrovatelných podílů. Při plánovaných odstávkách a revizích zařízení na vypírku oxidu uhličitého se ukázalo, že naplněné ocelové kroužky v pračkách nebyly nebo byly podstatně méně zaneseny usazeným kalem,

nebyla zjištěna koroze výrobního zařízení zhotoveného z oceli třídy 11 a byla usnadněna celková revize a snížil se rozsah jinak obvyklé činnosti údržby při zarážce.

Vlastnosti cirkulující prací kapaliny po přidavku aktivátoru a bez přidavku byly následující:

Prací kapalina		s aktivátorem	bez aktivátoru
vodný roztok techn. TEA			
32%	techn. TEA	2,6 % 1,6 di- aminohexan	-
obsah Fe	(g/l)	0,01	0,15
obsah filtrovatel- ných podílů	(g/l)	26,0	294,2
obsah popele	(% hmotnosti)	0,14	0,35
obsah org. kyselin (jako kyselina mravenčí)	(g/l)	3,1	3,1
zbytkový obsah CO ₂ v surovém vodíku	(% objemu)	0,12	0,15

V úseku vysokoteplotní konverze lze dosáhnout zvýšení prosazení při nezhoršené konverzi oxidu uhelnatého a to po celou dobu pracovního cyklu, např. 18 měsíců, jestliže se ze vstupujícího předčištěného generátorového plynu odstraňují obsažené karbonyly železa a niklu.

Obvykle obsahuje předčištěný generátorový plyn karbonyly např. Fe 3 až 5 mg/m³ a 1 až 2 mg Ni/m³. Tyto karbonyly se v reaktoru vysokoteplotní konverze rozkládají a pronikají horními vrstvami naplněného konverzního katalyzátoru, což má za důsledek postupně se zhoršující aktivitu katalyzátoru, zvýšení zbytkového obsahu oxidu uhelnatého a zvýšenou tlakovou ztrátu konverzního reaktoru. Při zvýšeném prosazení generátorového plynu se tyto potíže objeví dříve a to může vést k zkrácení obvyklého pracovního cyklu. Těmto potížím lze zabránit, jestliže se nově začlení odstraňování obsažených karbonylů železa a niklu a to s výhodou vypírkou vodným roztokem manganistanu draselného. Aby se spotřeba manganistanu draselného zbytečně nezvyšovala, je žádoucí karbonyly železa a niklu odstraňovat až po vypírce sirovodíku z generátorového plynu. Odstranění karbonylů železa a niklu se pro-

vádí vodným roztokem manganistanu draselného při tlaku např. 3,1 MPa při teplotách např. 15 až 40°C. Dosáhne se úplné nebo částečné odstranění obsažených karbonylů a to podle nastavených podmínek v pračce.

V úseku nízkoteplotní konverze je výhodné použít oproti zavedenému stavu z části nebo úplně drobnozrnější konverzní katalyzátor a výhodné také může být použít konverzního katalyzátoru s vyšším obsahem mědi.

Způsob podle vynálezu je blíže popsán v příkladech 1 až 4.

Příklad 1

Vypírka oxidu uhličitého ve dvou absorpčních stupních se společnou desorpcí a regenerací prací kapaliny pracuje za tlaku 2,7 MPa; jako prací kapaliny se používá vodný 30 až 35% vodný roztok technického trietanolaminu.

V absorpci prvního stupně se vypírá oxid uhličitý z plynu za vysokoteplotní konverzí; vypraný plyn zbavený převážné části oxidu uhličitého se vede do nízkoteplotní konverze a odtud pak do druhého absorpčního stupně, ve kterém se vypere oxid uhličitý zbylý po prvním stupni a nově vzniklý oxid uhličitý v nízkoteplotní konverze. Takto získaný surový vodík se dočišťuje metanizací, ve které se zbytkový obsah oxidů uhlíku sníží na hodnotu pod 10 ppm CO + CO₂; vyrobený technický vodík se komprimuje a využívá k výrobě čpavku a k různým hydrogenacím.

Do okruhu cirkulující prací kapaliny se postupně přidá takové množství aktivátoru 1,6-diaminohexanu, že jeho koncentrace dosáhne 2,5 % hmot.^{no} Po přidání aktivátoru se sníží potřebné množství prací kapaliny do absorpce prvního i druhého stupně při současném zvýšení prosazení plynu.

Údaje o vypírce kysličníku uhličitého bez přídavku a s přídavkem aktivátoru do prací kapaliny jsou v následující tabulce 1.

Tabulka 1

241 882

Vypírka kysličníku uhličitého	bez přídavku aktivátoru	s přídavkem 2,5 % aktivátoru
množství suchého plynu vstup do prvého stupně vypírky (m_n^3/h)	84.272	91.560
vstup do druhého stupně vypírky (m_n^3/h)	60.240	65.060
celkové množství prací kapaliny do prvního stupně vypírky (m_n^3/h)	2.050	1.890
množství tepelně regenerované prací kapaliny do prvního stupně (m_n^3/h)	110	120
množství tepelně regenerované prací kapaliny do druhého stupně (m_n^3/h)	380	350
zbytkový obsah CO_2 za prvním stupněm (% objemu)	4,2	4
zbytkový obsah H_2S za prvním stupněm (ppb vol.)	52	24
zbytkový obsah CO_2 za druhým stupněm (% objemu)	0,15	0,12
spotřeba páry na jednotku vypraného CO_2 ($kg.kmol^{-1}$)	8,4	8,15
obsah popelovin v prací kapalině (% hmotnosti)	0,35	0,14
množství odfiltrovatelných látek z prací kapalině za rok (kg)	1620	1085
obsah rozpuštěného železa v prací kapalině (g/l)	0,15	0,01
alkalita roztoku (pH)	8,9	9,7

Z uvedených údajů vyplývá, že přídavek aktivátoru umožňuje zvýšit výrobu surového vodíku při současném snížení spotřeby energie na dopravu prací kapaliny mezi jednotlivými aparáty, spotřebu tepla na regeneraci prací kapaliny a zvýšit míru vypírky oxidu uhličitého.

Zvýšení alkality prací kapaliny se příznivě projeví v tom, že se sníží množství železa v prací kapalině a tedy v menší korozi výrobního zařízení; sníží se obsah popelovin v prací kapalině a také množství pevných nečistot, které se odstraňují na instalovaném filtračním zařízení.

Snížení koroze výrobního zařízení se projeví tím, že se sníží množství úsad v zařízení.

Výrazný je také vliv aktivátoru na snížení zbytkového obsahu sirovodíku za prvním stupněm vypírky.

Příklad 2

V úseku vysokoteplotní konverze bylo do stávajících reaktorů naplněno po 30 m³ kombinované katalyzátorové náplně. Proti dnešnímu stavu byl zvýšen podíl aktivnějších konverzních katalyzátorů na úkor katalyzátoru s nižší aktivitou. Významný vliv na dosahované parametry konverze kysličníku uhelnatého a na životnost katalyzátorové náplně má snížení obsahu karbonylů železa a niklu ve vstupním plynu; při větším prosazení plynu stávajícím zařízením vysokoteplotní konverze bylo porovnán vliv odstranění karbonylů železa a niklu z 50 a z 90 %.

Průběh konverze a dosažené výsledky jsou uvedeny v následující tabulce 2.

Tabulka 2

	původní stav	snížení obsahu karbonylů Fe a Ni	
		o 50 %	o 90 %
množství suchého plynu do konverze (m ³ _n /h)	60.000	65.000	65.000
vstupní obsah CO (% objemu)	46,5	46,5	46,5
obsah vodní páry m ³ _n na m ³ _n vstupního plynu	1,02-1,12	1,00-1,10	0,97-1,10
množství naplněných katalyzátorů (m ³)			
Cherox 3607	5	5	5
K 6 - 10	17	20	25
Cherox 3100	8	5	-

životnost náplně s ohledem na cyklus odstávek				241 882
reaktor 1. stupně (měsíce)	18	18	18	
reaktor 2. stupně (měsíce)	36	54	54	
cenový koeficient katalyzá- torové náplně u obou stupňů	1	1,05	1,12	
cenový koeficient katalyzá- torové náplně u obou stupňů, vyčíslený na delší cykly (měsíce)	1	0,93	0,62	
vstupní teplota plynu do re- aktoru 1. stupně				
na počátku cyklu (°C)	290	292	292	
na konci cyklu (°C)	325	320	330	
obsah CO na výstupu z 2. kon- verzního stupně (% objemu)	4	4	4	

Z dosažených výsledků je zřejmý příznivý vliv snížení obsahu karbonylů železa a niklu. Výhodnější je odstranění karbonylů z 90 %.

Příklad 3

V úseku nízkoteplotní konverze bylo do stávajících reaktorů naplněno po 20 m³ katalyzátorů, jak je uvedeno v následující tabulce.

Po přidavku aktivátoru do prací kapaliny při vypírce oxidu uhličitého došlo k poklesu obsahu sirovodíku ve výstupním plynu z prvního stupně vypírky z původních 52 ppb na hodnotu 23 ppb a to se příznivě projevilo na snížení nevratné deaktivace naplněného nízkoteplotního katalyzátoru na bázi mědi.

Při výběru náplně katalyzátorů bylo přihlédnuto k dostupnosti a cenovým relacím jednotlivých katalyzátorů.

Proti dosud obvyklému stavu byly naplněny katalyzátory, u nichž očekávat tříletý provozní cyklus s dostatečnou provozní jistotou po celé provozné období.

V prvním případě intenzifikované výroby byl naplněn katalyzátor NTK 4, který vzhledem k nižšímu obsahu kysličníku zinečnatého má nižší odolnost vůči katalyzátorovým jedům. Po 18 měsících provozu bylo 40 % katalyzátorové náplně nahrazeno stejným množstvím katalyzátoru ICI 52-1 a po jeho redukci bylo s touto kombinovanou náplní provozováno dalších 18 měsíců.

V druhém případě intenzifikované výroby byl naplněn katalyzátor ICI 52-1, který umožnil provoz po dobu 36 měsíců.

Průběh konverze a dosažené výsledky jsou uvedeny v následující tabulce 3.

Tabulka 3

	původní stav	intenzifikovaný provoz	
		případ 1	případ 2
množství suchého plynu do konverze (m^3/h)	60.240	65.060	65.060
vstupní obsah CO (% objemu)	5,42	5,42	5,42
obsah vodní páry m^3 na m^3 vstupního plynu	0,28	0,30	0,26
katalyzátorová náplň (m^3)			
C 18 HC	20	-	-
NTK 4	-	20 (12)	-
ICI 52-1	-	- (8)	20
životnost náplně (měsíce)	24	36	36
cenový koeficient katalyzátorové náplně	1	0,9	1,17
cenový koeficient katalyzátorové náplně vyčíslený na pracovní cyklus	1	0,65	0,78
výstupní obsah CO na začátku a na konci cyklu (% objemu)	0,37-0,41	0,38-0,46	0,36-0,41

Lepší výsledky byly dosaženy v případě 2

Příklad 4

241 882

Jak bylo uvedeno v příkladě 3, odstranění karbonylů železa a niklu ze vstupního plynu do vysokoteplotní konverze má příznivé důsledky.

K částečnému nebo úplnému odstranění obsažených karbonylů z předčištěného generátorového plynu lze použít vodný roztok manganistanu draselného. Při tom je nutné zajistit intenzivní styk vodního roztoku a plynu; míru odstranění karbonylů lze regulovat poměrem dávkovaného manganistanu draselného ve formě jeho zředěného roztoku ke generátorovému plynu.

Z ověřovaných uspořádání t.j.

- dávkování vodného roztoku do potrubí generátorového plynu s následným odloučením vodné fáze a se začleněnou vypírkou vodou
- uvádění generátorového plynu do pračky s cirkulujícím vodným roztokem
- uvádění generátorového plynu do nádoby bez cirkulace naplněného roztokem manganistanu draselného

bylo k provozní zkoušce vybráno nejsnáze zjistitelné uspořádání.

Do vypírací nádoby o užitečném obsahu 15 m^3 se naplní 5 m^3 vodného roztoku manganistanu draselného o koncentraci 6 %. Generátorový plyn se uvádí pod hladinu roztoku a rovnoměrně rozděluje děrovaným prstencem. Pracuje se při 25°C a tlaku 3,1 MPa.

Průběh celého cyklu je zřejmý z následujících údajů:

množství vstupního plynu	(m_n^3)	70.000				
obsah karbonylů ve vstupním plynu						
Fe	(mg/m_n^3)	3,2				
Ni	(mg/m_n^3)	1,2				
výstupní koncentrace	(mg/m_n^3)		hodiny pracovního cyklu			
		0	100	200	300	400
Fe		0,03	0,03	0,06	0,5	2,5
Ni		0,01	0,01	0,03	0,2	0,8

Po pracovním cyklu např. 380 - 445 hodinách byla vypírací nádoba vyřazena z provozu a prací kapalina byla vypuštěna; následovalo propláchnutí vodou a opětné naplnění čerstvým roztokem manganistanu draselného. Celou výměnu bylo možné provést za 28 hodin; po tuto dobu byl generátorový plyn veden do vysokoteplotní konverze z obvyklým obsahem karbonylů Fe a Ni.

Po instalaci kontinuálně pracujícího zařízení bude možné generátorový plyn zbavovat obsažených karbonylů bez přerušení a bez odstávek provozního zařízení.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob zvýšení výroby vodíku z generátorového plynu vzniklého zplyňováním ropných a dehtových zbytků speciální oxidací kyslíkem a vodní parou kombinací vysokoteplotní a nízkoteplotní konverze oxidu uhelnatého vodní parou a vypírkou oxidu uhličitého ve dvou stupních pomocí vodného roztoku technického trietanolaminu vyznačený tím, že odsířený generátorový plyn se před vstupem na konverzi vypírá vodným roztokem manganistanu draselného a po konverzi se oxid uhličitý vypírá vodným roztokem trietanolaminu s přísávkem aktivátoru, např. 1,6-diaminohexanu nebo/a bis(1-aminohexyl)aminu v množství 0,1 až 15 %.