

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y 104764

**Patent dodatkowy
do patentu _____**

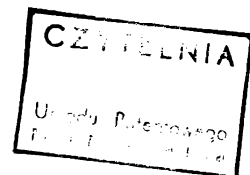
Zgłoszono: 02.11.76 (P. 193414)

Pierwszeństwo: 03.11.75 — Republika Federalna
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 29.08.77

Opis patentowy opublikowano: 01.12.1979

Int. Cl.² C10K 3/00



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Krupp-Koppers GmbH,
Essen (Republika Federalna Niemiec)

Sposób katalitycznej konwersji z parą wodną gazów zawierających tlenek węgla oraz urządzenie do stosowania tego sposobu

Przedmiotem wynalazku jest sposób katalitycznej konwersji z parą wodną gazów zawierających tlenek węgla oraz urządzenie do stosowania tego sposobu, przy czym urządzenie konwertorowe jest wyposażone we włączony przed nim nawilżacz i we włączony za nim osuszacz, które są wzajemnie powiązane wspólnym obiegiem wody.

Wiadomo, że gazy zawierające tlenek węgla, które można uzyskiwać w różny sposób i na różnych drogach, np. na drodze częściowego utleniania (zgazowania) węgla lub na drodze katalitycznego rozszczepienia węglowodorów, poddaje się reakcji konwersji:



i tym samym podwyższa się zawartość wodoru w gazie. Równocześnie utworzony CO_2 można przy tym oddzielić ze skonwertowanego gazu przez odpowiednie przemywanie. Konwersja przebiega w zależności od wyboru stosowanego katalizatora z reguły w temperaturze około $180\text{--}260^\circ\text{C}$ (konwersja niskotemperaturowa) lub w temperaturze $350\text{--}550^\circ\text{C}$ (konwersja w temperaturze zwykłej). Ilość wody niezbędną do reakcji dodaje się do konwertowanego gazu w tak zwanym nawilżacz, przy czym uwalniająca się podczas reakcji konwersji ilość ciepła zazwyczaj wystarcza, by mieszaninę reakcyjną utrzymać w żądanej temperaturze reakcji. Poza tym można przez wtryskiwanie wody do mieszaniny reakcyjnej zapobiegać niepożądanemu wzrostowi temperatury reakcji podczas konwersji. Z urządzenia konwertowego wypływający, skonwertowany gaz chłodzi się następnie w tak zwanym osuszacz na drodze zraszania wodą, przy czym równocześnie nadmiar pary wodnej wykrapla się z tego gazu. Nawilżacz i osuszacz są toteż obecnie powiązane zazwyczaj wspólnym obiegiem wody dla wody zraszającej.

Podczas eksploatacji tego rodzaju urządzeń konwertorowych które, w praktyce szeroko rozpowszechniły się, zostało jednak niejednokrotnie zaobserwowane to, że z biegiem czasu na katalizatorze konwersji tworzą się osady, dzięki którym aktywność tego katalizatora wyraźnie obniża się tak, że musiałby on być przedwcześnie odnawiany. Nadto stwierdzono, że w naczyniach reakcyjnych, należących do urządzenia konwertorowego, tworzyły się złogi, co prowadziło do niepożądanego spadku ciśnienia w urządzeniu.

Przyczyny tych zjawisk początkowo nie mogły zostać wyjaśnione. Nasuwające się przypuszczenia, że przyczyny te sprowadzałyby się do rozkładu stosowanego katalizatora konwersji, nie potwierdziły się.

Celem wynalazku jest zatem wyeliminowanie poprzednio omówionych niedogodności. Osiąga się ten cel w sposobie według wynalazku, który polega na tym, że nawilżony i/lub osuszony gaz dodatkowo poddaje się przemylaniu wodą, w którym stosowana woda płuczająca wykazuje zawartość krzemu nie większą niż 30 mg SiO_2 w 1 litrze.

Wynalazek opiera się przy tym na wiadomości, uzyskanej na podstawie wnikliwych badań, iż tworzenie złogów na katalizatorze konwersji lub w naczyniach reakcyjnych urządzenia konwertorowego jest spowodowane zbyt wysoką zawartością krzemu i/lub glinu w wodzie zraszającej, która cyrkuluje w obiegu między nawilżaczem a osuszaczem. Nawilżacz i osuszacz są zazwyczaj wypełnione kształtkami ceramicznymi, by stworzyć niezbędną powierzchnię dla bezpośredniej wymiany mas między gazem a wodą. W zetknięciu wody zraszającej z ceramicznymi kształtkami wypełnienia jest praktycznie nieuniknione, że z biegiem czasu określona ilość krzemu, zwłaszcza w postaci SiO_2 , jest wypłukiwana z materiału ceramicznego. Nadto w przypadku stosowania materiałów ceramicznych jako kształtek wypełnienia może wypłukiwać się też glin w postaci Al_2O_3 . Wskutek prowadzenia obiegu wody zraszającej dochodzi więc do stopniowego wzbogacania wody zraszającej tymi substancjami. Ustalająca się przy tym zawartość krzemu lub glinu zależy oczywiście od odporności kształtek wypełnienia, stosowanych w nawilżaczu lub w osuszaczu.

Część prowadzonej w obiegu wody zraszającej, zawsze nieodparowana, zostaje jednak wyprowadzana z nawilżacza razem z gazem w postaci kropelek lub mgły, i w taki sposób razem z zawartymi w niej zanieczyszczeniami dostaje się do gazu poddanego konwersji. O ile wyprowadzony krzem lub glin nie osadzi się od razu na katalizatorze konwersji lub nie osiadzie ponownie w osuszaczu razem z wykroploną parą, to wydzieli się on podczas kolejno następującego, dalszego chłodzenia skonwertowanego gazu, opuszczającego osuszacz, razem z tak zwanymi skroplinami z gazu, które zbiera się w odrębnych oddzielaczach skroplin. Skropliny te służą jednakże w wielu przypadkach jako woda gasząca, którą zawraca się do urządzenia konwertorowego i która służy wówczas do nastawiania żądanej temperatury reakcji. Tą drogą i w ten sposób osiąga się naturalnie to, że krzem lub glin wyprowadzany z wodą zraszającą z nawilżacza musi praktycznie całkowicie osadzać się nieuchronnie w urządzeniu konwertorowym, co z biegiem czasu prowadzi do wyżej omówionych niedogodności.

Nadto zawartość krzemu lub glinu w skroplinach z gazu przeszkadza także wtedy, gdy nadmiar skroplin z gazu ma być traktowany w urządzeniu do przygotowywania wody. Te urządzenia do przygotowywania wody ze skroplin z gazu są obecnie wykonywane z reguły jako urządzenia jonitowe i są wskutek zbyt wysokiej zawartości krzemu lub glinu w skroplinach z gazu obciążane zbyt silnie.

Dzięki dodatkowemu przemylaniu wodą według wynalazku za pomocą wody płuczającej, która zawiera nie więcej niż 30 mg SiO_2 w 1 litrze, można niepożądanemu wyprowadzaniu wody zraszającej, zawierającej krzem lub glin, zapobiec, jeżeli nawilżony gaz podda się odpowiedniej obróbce. Jeśli w interesie utrzymania nastawionej temperatury gazu tego rodzaju dodatkowe przemylanie wodą w tym miejscu wydaje się niewskazane, to przemylanie takie można podjąć także w zakończeniu osuszania tego gazu. Zapobiega się dzięki temu gromadzeniu krzemu i glinu w skroplinach z gazu. Ewentualnie możliwe jest oczywiście traktowanie zarówno nawilżonego jak i osuszonego gazu w odpowiedni sposób. Oczywiście korzystnym jest, gdy zawartość krzemu w wodzie płuczającej stosowanej do tego dodatkowego przemylania wodą jest możliwie nieznaczna, przy czym wartości około 10 mg SiO_2 w 1 litrze wody okazały się szczególnie odpowiednie.

Jako wodę płuczającą w tym dodatkowym przemylaniu wodą można korzystnie stosować wodę do zasilania kotłów, skropliny z gazu lub skropliny pary, jeśli odpowiadają one postawionym wymaganiom.

Dodatkowe przemylanie wodą można prowadzić oczywiście w odrębnym aparacie włączonym za nawilżaczem lub osuszaczem. Korzystnie jednak nawilżacz i/lub osuszacz ukształtowany jest tak, by obróbka następcza mogła być podejmowana w nim samym.

Przedmiot wynalazku unaoczniono w przykładzie wykonania na rysunku, w którym fig. przedstawia przekrój takiego urządzenia, które można stosować zarówno jako nawilżacz jak i osuszacz. Wewnątrz zamkniętej obudowy 1 znajduje się warstwa z wypełnieniem kształtkowym 2, która może być wypełniona kształtkami z materiału ceramicznego. Prowadzoną w obiegu wodę zraszającą podaje się przewodem 3 na półkę rozdzielającą 4, która jest umieszczona powyżej warstwy z wypełnieniem kształtkowym 2. Z warstwy z wypełnieniem kształtkowym 2 spływającą wodę zraszającą odciąga się z urządzenia przewodem 5 i wprowadza ponownie do obiegu. Gaz wpływa do urządzenia przewodem 6 i przepływa przez nie w przeciwnym kierunku do wody zraszającej od dołu do góry, po czym jest odprowadzany przewodem 7.

Przedstawione urządzenie powyżej półki rozdzielającej 4 wodę zraszającą zaopatrzono w dalszą półkę myjącą 8, która może być wypełniona odpowiednimi kształtkami, np. z metalu, lub tak zwanymi pakietami Demister, i która służy do dodatkowego przemylania wodą unoszącego się gazu. Niezbędną w tym celu wodę

płuczącą o zawartości krzemu co najwyżej 30 mg SiO_2 w 1 litrze doprowadza się przewodem 9 i w odpowiedni sposób, np. za pomocą natrysku lub dalszej półki rozdzielającej, rozprasza się na półce myjącej 8. Gaz wznoszący się w urządzeniu uwalnia się tą drogą od razem porwanej wody zraszającej. Półka myjąca 8 może być ewentualnie zbędna, jeżeli na innej drodze i w inny sposób, np. za pomocą dyszy, udaje się wodę płuczącą, doprowadzoną przewodem 9 równomiernie rozpraszać nad całym przekrojem poprzecznym obudowy 1. Nadto w górnej części urządzenia przed wylotem gazu przez przewód 7 można umieścić dalszą półkę 10, ewentualnie wyposażoną w kształtki wypełnienia lub w pakiety Demister, w której zachodzi dalsze oddzielenie kropli wody od gazu. Woda płucząca, spływająca z półki myjącej 8, dociera do półki rozdzielającej 4 i stąd razem z prowadzoną w obiegu wodą zraszającą jest podawana na warstwie z wypełnieniem kształtkowym 2 a następnie odciągana z urządzenia przewodem 5 łącznie z wodą zraszającą.

Jeśli przewodem 9 skropliny z gazu mają być podawane na półkę myjącą 8, to można skropliny z gazu, spływające przewodem 12 z oddzielnika skroplin 13 tłoczyć pompą 14 bezpośrednio do przewodu 9. Udający się przewodem 7 gaz zostaje przy tym przed oddzieleniem skroplin odpowiednio ochłodzony w chłodnicy 11.

Jeśli to dodatkowe przemywanie wodą gazu prowadzi się w odrębnym aparacie, włączonym za nawilżaczem lub osuszaczem, to aparat ten może zasadniczo otrzymać takie samo ukształtowanie, jak wyżej omówione urządzenie. Oznacza to, że aparat ten jest wyposażony w półkę myjącą, wyłożoną odpowiednimi kształtkami wypełnienia lub pakietami Demister i zasilaną wodą płuczącą. Powyżej tej półki myjącej może być ewentualnie umieszczona dalsza półka, wyposażona w kształtki wypełnienia lub w pakiety Demister, która służy do dalszego oddzielania kropli wody od gazu.

Należy podkreślić, że sposób według wynalazku nie jest przywiązany do określonych jednostek procesu konwersji. Konwersję można zatem prowadzić jedno- lub wieloetapowo. Równie ważne jest to, jaki katalizator konwersji i jaka temperatura reakcji będzie stosowana. Podany niżej przykład porównawczy uwypukla, skuteczność sposobu według wynalazku.

P r z y k ł a d. W technicznym urządzeniu konwertorowym o przepustowości 100 000 Nm^3 gazu/godzina zaobserwowano po 100-dniowej eksploatacji pierwsze zakłócenia eksploatacyjne, które sprowadzały się do utworzenia złożeń na katalizatorze konwersji oraz w odpowiednich naczyniach reakcyjnych.

Po przebudowaniu osuszacza z tego urządzenia w sposób unaoczniony w fig. przedstawionej na rysunku i po przemywaniu osuszonego gazu wodą płuczącą, zawierającą 10 mg SiO_2 w 1 litrze, nie wystąpiły już wcale te zakłócenia, chociaż od ponownego podjęcia eksploatacji upłynęło już 170 dni i chociaż w obu przypadkach skropliny z gazu były zawracane do urządzenia konwertorowego jako woda gasząca.

Istotną zaletą sposobu według wynalazku jest wreszcie także to, że można go przeprowadzić ze stosunkowo nieznacznym nakładem dodatkowych kosztów, i że już posiadany nawilżacz i osuszacz można w wielu przypadkach przebudować w wyżej omówiony sposób.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób katalitycznej konwersji z parą wodną gazów zawierających tlenek węgla, przy czym urządzenie konwertorowe jest wyposażone we włączony przed nim nawilżacz i we włączony za nim osuszacz, które są wzajemnie powiązane wspólnym obiegiem wody, z n a m i e n n y t y m, że nawilżony i/lub osuszony gaz dodatkowo poddaje się przemywaniu wodą, w którym stosowana woda płucząca wykazuje zawartość krzemu nie większą niż 30 mg SiO_2 w 1 litrze.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że do dodatkowego przemywania wodą stosuje się wodę do zasilania kotłów, skropliny z gazu lub skropliny pary, odpowiadające postawionym wymaganiom.

3. Urządzenie do katalitycznej konwersji z parą wodną gazów zawierających tlenek węgla, przy czym urządzenie konwertorowe jest wyposażone we włączony przed nim nawilżacz i we włączony za nim osuszacz, które są wzajemnie powiązane wspólnym obiegiem wody, z n a m i e n n e t y m, że w urządzeniu, działającym jako nawilżacz lub osuszacz, powyżej półki rozdzielającej (4) ma ujście przewód (9) do zasilania prowadzoną w obiegu wodą zraszającą, którym poprzez odpowiednie urządzenie rozdzielające wprowadza się wodą płuczącą, niezbędną do dodatkowego przemywania wodą.

4. Urządzenie według zastrz. 3, z n a m i e n n e t y m, że ma urządzenie rozdzielające, należące do przewodu (9) wykonane w postaci półki myjącej (8).

5. Urządzenie według zastrz. 3, z n a m i e n n e t y m, że powyżej przewodu (9) ma umieszczoną dalszą półkę (10).

6. Urządzenie według zastrz. 3, z n a m i e n n e t y m, że ma półki (8 i 10) wyposażone odpowiednimi kształtkami wypełnienia z metalu lub tak zwanymi pakietami Demister.

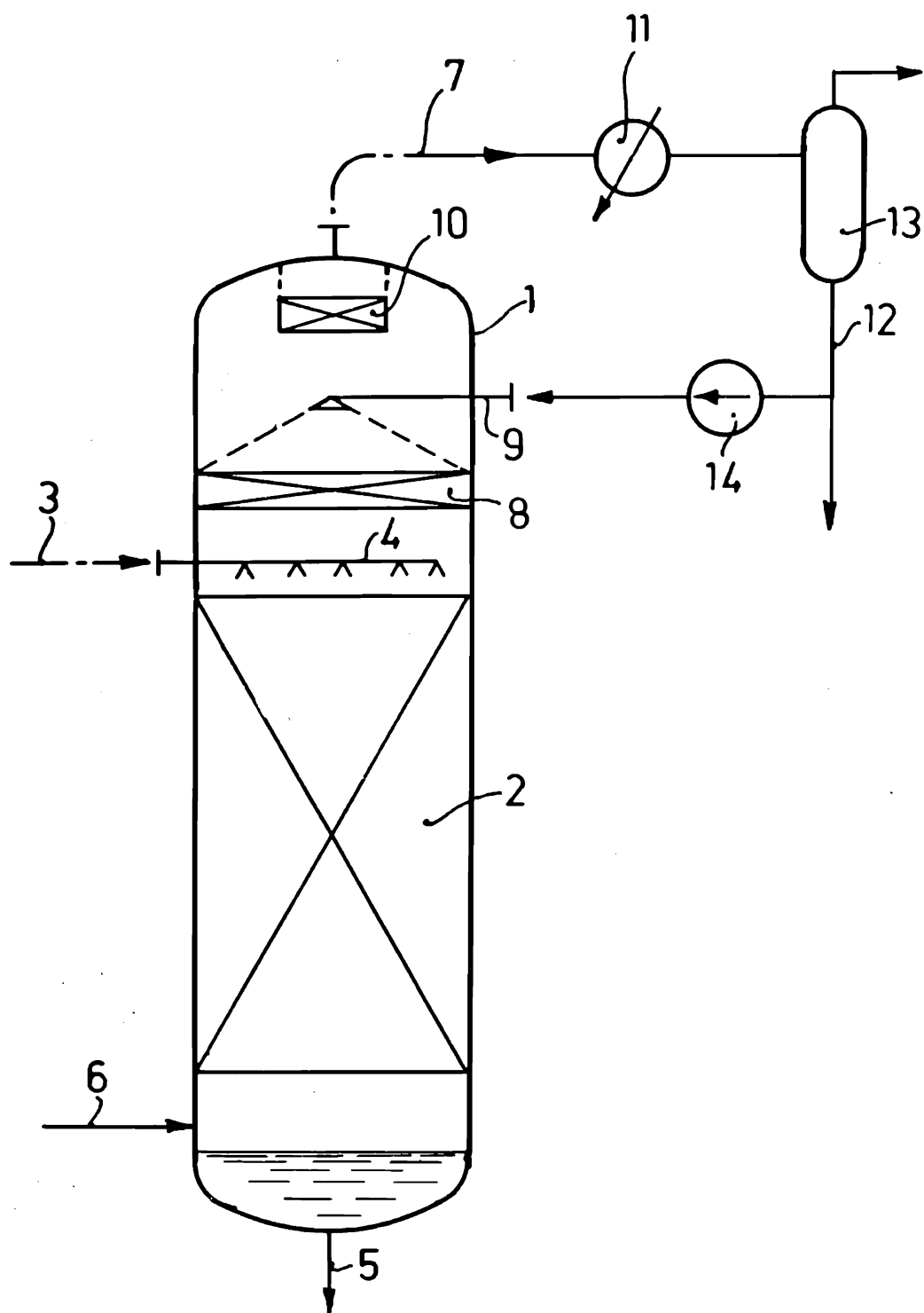


Fig.