

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12 i, 1/16

Zgłoszono: 05.VIII.1965 (P 110 343)

Pierwszeństwo: _____

MKP C 01 b, 1/16

Opublikowano: 15.IX.1971

UKD 661.961.6

Właściciel patentu: Shell Internationale Research Maatschappij N. V.,
Haga (Holandia)

Sposób wytwarzania mieszanek gazowych zawierających wodór i tlenek węgla

1

Wynalazek dotyczy sposobu otrzymywania mieszanin gazowych zawierających wodór i tlenek węgla przez częściowe spalanie ciekłych węglowodorów.

Znane jest otrzymywanie takich mieszanin przez częściowe spalanie ciekłych węglowodorów w reaktorze pod ciśnieniem wyższym od atmosferycznego, z gazem zawierającym tlen i ewentualnie z dodatkiem pary wodnej.

Otrzymane mieszaniny gazowe zawierają jednak zawsze sadzę, ponieważ przy niepełnym spalaniu powstaje wolny węgiel jest praktycznie nieuniknione.

Ilość sadzy w mieszkach gazowych może być zmniejszona przez odpowiedni dobór warunków procesu i urządzeń do prowadzenia tego procesu. Taki proces, w którym otrzymane mieszaniny gazowe, uzyskane przez częściowe spalanie węglowodorów zawierają bardzo mało sadzy, został podany w brytyjskim opisie patentowym nr 780 120.

W otrzymanych mieszkach gazowych zawsze jednak, wskutek niecałkowitego spalania znajduje się pewna ilość sadzy, którą należy usuwać w dodatkowym procesie obróbki.

Proces obróbki mieszaniny gazowej, w którym gorące gazy są jednocześnie chłodzone i oczyszczane jest podany w brytyjskich opisach patentowych nr 826 209 i 851 655. Na ogół gorąca mieszanina gazowa o temperaturze około 1000°C lub wyższej jest początkowo chłodzona w wymienniku ciepła do

2

temperatury np. około 300°C, po czym gaz poddany jest dalszemu ochłodzeniu i oczyszczeniu przez wtryskiwanie wody do strumienia gorącego gazu i sadza zostaje oddzielona w postaci wodnej zawiesiny. W dwóch wymienionych opisach patentowych podano sposób umożliwiający użycie tylko stosunkowo małej ilości wody.

Gazy ochłodzone i oczyszczone w ten sposób nadają się do następnych procesów, lecz wodna zawiesina sadzy wymaga dalszej obróbki, ponieważ woda popłuczna nie może być odprowadzana do ścieków ze względu na ochronę wód.

Obróbka wód popłucznych na ogół polega na płukaniu wodnej zawiesiny sadzy cieczą organiczną, np. olejem węglowodorowym, wykazującą wobec cząstek sadzy większe napięcie adhezyjne niż woda, a przy odpowiednim doborze ilości cieczy organicznej i rozcieńczenia wodnej fazy zostają uformowane z organiczną cieczą zwarte zlepki sadzy, które mogą być łatwo oddzielone od fazy wodnej. Według sposobu podanego w brytyjskim opisie patentowym nr 834 989 zwarte zlepki sadzy otrzymane w postaci kulistych granulek, mogą być łatwo przewożone i są używane jako paliwo w odpowiednich urządzeniach do spalania, np. w piecach do celów ogrzewniczych.

Znany jest również sposób oddzielania sadzy od wody przez zmieszanie wodnej zawiesiny sadzy z odpowiednią ilością oleju stosowanego w procesach gazyfikacji, w celu utworzenia ciekłej emulsji sa-

dzy w oleju i bezpośredniego użycia jej jako dodatku do podstawowego surowca w procesie wytwarzania mieszanki gazowej.

Można byłoby przypuszczać, że zaletą tej metody jest umożliwienie odprowadzania sadzy z cyklu produkcyjnego od razu w postaci ciekłej emulsji w oleju w celu wykorzystania jej jako dodatku do paliwa doprowadzanego bezpośrednio do reaktora spalania lub do spalania w podobnych urządzeniach. Stwierdzono w praktyce, że metoda ta wykazuje jednak poważne niedogodności, gdyż wytworzona emulsja wskutek dużej zawartości wody jest trudna w manipulacjach z nią związanych i ponadto ma dużą tendencję do pienienia się, zwłaszcza podczas wstępnego ogrzewania. W przypadku ciśnieniowego wtryskiwania emulsji zwłaszcza otrzymanej z wyższych węglowodorów, wymagającej ogrzewania w celu uzyskania odpowiedniej lepkości w związku z pompowaniem i transportem, emulsje zawierające wodę nie mogą być używane. Ponadto doprowadzanie takiego paliwa w określonej ilości do reaktora jest trudne do stosowania i kontrolowania.

Wynalazek ma na celu umożliwienie zastosowania zlepeków sadzy w procesach gazyfikacyjnych przez nadanie im odpowiedniej formy dla zasilania jako dodatek do ciekłego paliwa w procesie częściowego spalania.

Według wynalazku można ten cel osiągnąć przez odpowiedni dobór warunków poszczególnych etapów wyżej wymienionych procesów i dodatkową obróbkę zwartych zlepeków w sposób, umożliwiający zastosowanie zlepeków sadzy jako wsadu paliwowego dla różnych celów.

Sposób wytwarzania mieszanin gazowych zawierających wodór i tlenek węgla, przez częściowe spalanie oleju węglowodorowego w reaktorze pod ciśnieniem wyższym od atmosferycznego, w obecności gazu zawierającego tlen ewentualnie z doprowadzeniem pary wodnej jako dodatkowego reagenta, ochłodzenie wytworzonej mieszaniny gazów zawierających sadzę, usunięcie sadzy w postaci wodnej zawiesiny przez płukanie mieszaniny gazów wodą i/lub parą wodną, w którym wodną zawiesinę sadzy poddaje się kontaktowi z olejem węglowodorowym dla uformowania zwartych zlepeków sadzy i wydzielenia ich z wodnego środowiska, według wynalazku polega na tym, że co najmniej część oddzielonych zwartych zlepeków sadzy dysperguje się w oleju węglowodorowym i otrzymaną olejową zawiesinę sadzy wprowadza do reaktora razem z olejem węglowodorowym, użytym jako surowiec zasilający.

W sposobie według wynalazku wodną zawiesinę sadzy kontaktuje się z takim samym olejem węglowodorowym jaki jest stosowany do zdyspergowania zwartych zlepeków sadzy.

W stadium mieszania zlepeków z olejem co najmniej częściowo można użyć olej węglowodorowy podestylacyjny, uzyskując tanie paliwo z normalną zawartością popiołu. Stosowanie lekkich frakcji olejowych w procesie formowania zwartych zlepeków umożliwia regulowanie zawartości popiołu w zlepkach sadzy, stanowiącego czynnik aglomerujący

sadze i decydujący o zawartości popiołu w oleju paliwowym. Popiół z wód popielicznych może być odzyskiwany i wykorzystywany w innych procesach, np. do uzyskiwania metali.

W sposobie według wynalazku jako surowiec zasilający korzystnie stosuje się olej węglowodorowy o większej zawartości popiołu, natomiast do kontaktowania z wodną zawiesiną sadzy stosuje się lżejszą frakcję węglowodorową i/lub frakcję pochodnych węglowodorów.

Zawiesina sadzy w oleju węglowodorowym powinna korzystnie zawierać pewną dopuszczalną ilość wody, której zawartość reguluje się ilością paliwa użytego do zhomogenizowania zwartych zlepeków sadzy, zawierających 10—15% wody. Obecność nieznacznej ilości wody w strumieniu paliwa wprowadzanym do reaktora ma szczególnie korzystne znaczenie, ponieważ w reaktorze następuje gwałtowne, niejako „wybuchowe” parowanie wody wskutek nagłego spadku ciśnienia, przy jednoczesnym wzroście temperatury, przez co uzyskuje się wymieszanie gazów i wyrównanie temperatury w komorze spalania.

Zgodnie z wynalazkiem, do zdyspergowania zwartych zlepeków sadzy stosuje się olej węglowodorowy w proporcji wagowej odpowiedniej do wytworzenia zawiesiny sadzy w oleju o zawartości nie więcej niż 4% wody.

W sposobie według wynalazku korzystnie olejową zawiesinę sadzy w oleju węglowodorowym otrzymuje się przez zmieszanie w stosunku wagowym co najmniej 2 części oleju węglowodorowego z 1 częścią zwartych zlepeków sadzy.

Ustalona zawartość wody w olejowej zawiesinie sadzy korzystnie wpływa na przebieg procesu spalania pod normalnym ciśnieniem jeżeli temperaturę wprowadzanego paliwa utrzymuje się poniżej 100°C, korzystnie nie wyżej 80°C. Ponieważ w procesie częściowego spalania oleju węglowodorowego paliwo jest wprowadzane do reaktora pod ciśnieniem podwyższonym, korzystnie jest przed wprowadzeniem do komory spalania ogrzać paliwo do wyższej temperatury, zależnej od ciśnienia.

Zgodnie z wynalazkiem olej zasilający z zawiesiną sadzy, przed wprowadzeniem do reaktora, ogrzewa się do temperatury nie przekraczającej 250°C.

Korzystnie, w sposobie wynalazku olej zasilający z zawiesiną sadzy, przed wprowadzeniem do reaktora, doprowadza się do ciśnienia co najmniej 150 atmosfer, a następnie ogrzewa do temperatury nie przekraczającej 350°C.

Dobór wielkości zdyspergowanych cząstek sadzy w paliwie ma istotny wpływ na trwałość zawiesiny sadzy w oleju i rozwinięcie powierzchni zdyspergowanych cząstek, co warunkuje równomierność rozproszenia cząstek węgla wewnątrz komory spalania, a ponadto ułatwia wprowadzanie paliwa do reaktora za pomocą pomp i dysz wtryskowych.

W sposobie według wynalazku zwarte zlepki sadzy dysperguje się w oleju węglowodorowym do uzyskania zawiesiny, cząstek sadzy o wymiarach nie przekraczających 100 mikronów, korzystnie 20 mikronów.

Zawiesina sadzy w oleju węglowodorowym według wynalazku może mieć również zastosowanie w piecach martenowskich w procesach wytapiania stali, w piecach wapiennych do wypalania cementu, w piecach do wyżarzania rurowych wymienników ciepła, w piecach do krakowania i do innych celów grzejnych, zwłaszcza wymagających wymiany ciepła przez promieniowanie.

Paliwa ciekłe węglowo-olejowe są znane i powszechnie stosowane w procesach wielkopieczowych. Korzyści wynikające z ich stosowania są opisane w literaturze technicznej, np. w „Steel and Coal”, 26 lipiec 1963, str. 174—175, „Coal-oil Slurry Injection into Blast Furnaces”, C. W. J. Crawford oraz w „Blast Furnace and Steel Plant”, tom 51, wrzesień 1963, str. 767—777, „Fuel Injection at the Blast Furnace”, C. S. Finney.

Paliwo węglowodorowe zawierające sadze otrzymano sposobem według wynalazku wskutek wzbogacenia go węglem, wykazuje dalsze zalety w stosunku do innych znanych paliw węglowodorowych, co umożliwi jego stosowanie nie tylko jako paliwo — reagent w procesie otrzymywania mieszanek gazowych zawierających wodór i tlenek węgla, lecz również jako paliwo w innych procesach częściowego lub całkowitego spalania, np. jako paliwo ciekłe wtryskiwane do wielkich pieców.

Wynalazek objaśnia załączony rysunek, na którym przedstawiono schematycznie przykład urządzenia do częściowego spalania oleju węglowodorowego, łącznie ze stadiami chłodzenia i oczyszczania gazów, obejmując również stadia pośrednie i końcowe formowania zwartych zlepeków sadzy.

Do reaktora, zawierającego komorę spalania 1 i wytwornicę gazu 2, doprowadza się paliwo przewodem 3. W komorze spalania węglowodór ulega dokładnemu wymieszaniu i częściowemu spalaniu z gazowym środkiem utleniającym, takim jak powietrze, powietrze wzbogacone tlenem lub tlen, doprowadzanym przewodem 4, przy czym przewodem 4 doprowadza się ewentualnie również parę wodną. Gazy powstałe w wyniku niecałkowitego spalania składają się głównie z tlenku węgla i wodoru oraz zawierają niewielką ilość sadzy i mają w przybliżeniu temperaturę 1300°C.

Gorące gazy z wytwornicy 2 odprowadza się przewodem 5 do wymiennika ciepła 6, którym może być kocioł parowy zaopatrzonej w dopływ wody 7 i przewód 8 odprowadzający parę wodną. W wymienniku ciepła gorące gazy chłodzi się, np. do temperatury 250°C i odprowadza do pierwszej strefy płukania, stanowiącej pochylony ku dołowi przewód 9, połączony w dolnej części z seperatorem 11 do rozdzielania gazu i cieczy. Przewód 9 na całej długości ma szereg dysz 10 zraszających wodą strumień gazu. Sadza i woda zostają oddzielone w seperatorze 11 od strumienia gazowego w postaci wodnej zawiesiny sadzy odprowadzanej przewodem 18.

Gazy odprowadza się z górnej części seperatora 11 przewodem 13 do drugiej strefy płukania w płuczce wieżowej 14, przy czym do przewodu 13 doprowadza się przewodem 12 parę wodną w celu

usunięcia cząstek sadzy pozostałych w strumieniu gazowym.

Para może być doprowadzana z przewodu parowego 8 poprzez odpowiedni reduktor ciśnienia, nie pokazany na rysunku. W płuczce wieżowej 14 przepływ gazów odbywa się w przeciwnym kierunku do wody doprowadzanej przewodem 15, wymywającej z gazu pozostałe resztki śladowe sadzy. Ochłodzone gazy odprowadza się z górnej części płuczki wieżowej 14 przewodem 16, natomiast wodę z resztkami sadzy z dolnej części przewodem 17, którą ewentualnie zawraca się, całkowicie lub częściowo do dysz 10 w pierwszej strefie płukania, i/lub jak pokazano na schemacie, doprowadza się do mieszanki 21 dla obróbki olejem węglowodorowym w celu usunięcia z niej cząstek sadzy. Woda zawierająca resztki sadzy, odprowadzana z płuczki wieżowej 14 przewodem 17 może być łączona ze strumieniem wodnym z pierwszej strefy płukania odprowadzanym przewodem 18 i razem doprowadzana przewodem 19 do mieszalnika 21, przy czym w razie potrzeby może być rozcieńczana czystą wodą doprowadzaną przewodem 20, ażeby utrzymać w wodnej zawieszynie odpowiednie stężenie sadzy nie przekraczające 40 g/l.

Jako mieszalnik 21 stosuje się każde odpowiednio sprawnie działające urządzenie, np. mieszalnik śmigłowy do którego olej węglowodorowy doprowadza się przewodem 22. W mieszalniku 21 wodną zawiesinę sadzy i olej węglowodorowy wprowadza się w intensywny ruch obrotowy, powodujący tworzenie się zwartych zlepeków cząstek sadzy z olejem węglowodorowym, które odprowadza się z górnej części warstwy mieszaniny przewodem 23. Zlepki sadzy, po oddzieleniu od wody za pomocą przegrody lub odpowiednich urządzeń sitowych nie pokazanych na schemacie, doprowadza się przewodem 23 do zbiornika 28, a oddzieloną wodę odprowadza się z mieszalnika 21 przewodem 24, przy czym czystość jej odpowiada wymaganiom stawianym wodzie ściekowej. Woda odprowadzana z mieszalnika 21 może być stosowana całkowicie lub częściowo w obiegu zamkniętym poprzez przewody 25, 26 i 20 dla rozcieńczania wodnej zawiesiny sadzy w mieszalniku 21 i/lub przewodami 25, 27 i 15 dla wykorzystania jako wody płucznej w płuczce wieżowej 14. Czysta woda może być doprowadzana przewodem 20 lub przewodem 15, a także w każdym odpowiednim miejscu obiegu wody.

Zlepki sadzy ze zbiornika 28 przesyła się przewodem 29, zawierającym np. przenośnik śrubowy, do urządzenia homogenizującego 31, np. młyn koloidalny, do którego doprowadza się olej węglowodorowy przewodem 32. W zależności od potrzeb tylko część zlepeków poddaje się emulgowaniu w oleju węglowodorowym odprowadzając pozostałą część ze zbiornika 28 przewodem 30. Zawiesinę sadzy w oleju węglowodorowym odprowadza się z urządzenia homogenizującego 31 przewodem 36.

W zależności od potrzeb część zawiesiny przepuszcza się przez urządzenie homogenizujące kilkakrotnie w cyklu zamkniętym poprzez przewód 44, pompę 45 i przewód 46, a pozostałą część odprowadza przewodem 37, pompą 39 oraz przewodami 40

i 41 do zbiornika 43, który może być zaopatrzony w urządzenie mieszające i wężownicę grzejną dla regulowania lepkości. Zhomogenizowana zawiesina sadzy w oleju odprowadzana przewodem 36 może być chłodzona w chłodnicy 38, aby zapobiec niedopuszczalnemu zwiększeniu temperatury zawiesiny w urządzeniu 31 i uniknąć w ten sposób powstawania pary. Część zawiesiny sadzy może być wprowadzona na obiegu przewodem 42 do mieszalnika 21, np. jeżeli stężenie sadzy w mieszalniku należy zwiększyć w celu polepszenia formowania się zwartych zlepeków.

Olej węglowodorowy doprowadzany do urządzenia homogenizującego 31 przewodem 32 może być dostarczany z głównego przewodu 33, z którego również przewodem 34 i przewodem 22 może być doprowadzany olej do mieszalnika 21. W ten sposób olej węglowodorowy użyty do formowania stałych zlepeków oraz do formowania zawiesiny sadzy, w oleju pochodzi z tego samego źródła i wobec tego ma ten sam skład. Można również doprowadzić olej węglowodorowy do mieszalnika 21 przewodami 35 i 22, umożliwiając w ten sposób doprowadzanie do mieszalnika oleju węglowodorowego o innym składzie niż skład oleju, stanowiącego surowiec zasilający, dostarczany do urządzenia homogenizującego zlepki sadzy.

Na przykład do formowania zlepeków sadzy można użyć dowolnie wybrany olej węglowodorowy, korzystnie lżejszą frakcję, taką jak olej gazowy, a cięższą frakcję jako surowiec zasilający. Zawiesinę sadzy w oleju węglowodorowym prowadzi się przewodem 47 do pompy 48, a następnie pod odpowiednim ciśnieniem przewodami 50 i 3, ewentualnie po ogrzaniu w wymienniku ciepła 49, do komory spalania 1 reaktora. Świeży olej węglowodorowy może być doprowadzany do komory spalania 1 reaktora w dowolnym miejscu obiegu oleju, np. przewodem 51, o ile otrzymana zawiesina sadzy daje się łatwo mieszać ze strumieniem świeżego oleju paliwowego. Stosowanie domieszki świeżego oleju węglowodorowego do zawiesiny daje tę korzyść, że umożliwia zmniejszenie gabarytów niektórych elementów instalacji, np. urządzenia homogenizujące 31, pomp 39, 45 itd.

Schemat niecałkowitego spalania oleju węglowodorowego według wynalazku przedstawia tylko główne elementy i przewody, natomiast wszelkie urządzenia pomocnicze, takie jak urządzenia sterujące, pomiarowe, zawory itd. zostały na rysunku pominięte.

Zwarte zlepki sadzy, otrzymywane jako produkt uboczny w sposobie według wynalazku niecałkowitego spalania oleju węglowodorowego, mają postać granulę o kształcie kulistym, średnicy 3—7 mm i składają się głównie w proporcji wagowej z 75% oleju węglowodorowego, 10% wody i 15% cząstek węgla, o wymiarach cząstek węgla poniżej 1 mikrona, przeciętnie około 0,1 mikrona.

W procesie ciągłym wytwarzania zawiesiny zwartych zlepeków sadzy korzystnie stosuje się olej węglowodorowy taki sam jaki zastosowano do formowania zlepeków, o temperaturze około 80°C i w

proporcji, np. zlepeków sadzy 1200 kg/godz. i 4250 kg/godz. oleju węglowodorowego.

Można również otrzymywać zawiesinę sadzy w oleju przez zhomogenizowanie sadzy w urządzeniu homogenizującym 31 otrzymanych w sposób inny niż opisano wyżej, np. przez odfiltrowanie i można również w procesie homogenizacji wprowadzać do zawiesiny dodatki, np. stały katalizator itp.

W zależności od potrzeb, co najmniej część zawiesiny sadzy w oleju węglowodorowym można wykorzystać do innych celów, np. jako paliwo do celów grzejnych, przez odprowadzanie z zestawu urządzenia przewodem 52, pompą 53 i przewodem 54.

Dodatkową zaletą sposobu według wynalazku jest możliwość regulacji zawartości sadzy w paliwie niecałkowitego spalania, przez kontrolowane odprowadzanie podczas procesu odpowiedniej ilości zawiesiny sadzy w oleju.

Można również przewodem 54 odprowadzać całkowitą ilość zawiesiny sadzy, gdy nie zachodzi konieczność wzbogacania w węgiel paliwa niecałkowitego spalania, lub jeżeli zawiesina nie musi być doprowadzana w sposób ciągły do reaktora podczas procesu spalania.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania mieszanek gazowych zawierających wodór i tlenek węgla, przez częściowe spalanie oleju węglowodorowego w reaktorze pod ciśnieniem wyższym od atmosferycznego, w obecności gazu zawierającego tlen, ewentualnie z doprowadzeniem pary wodnej jako dodatkowego reagenta, ochłodzenie wytworzonej mieszaniny gazów zawierających sadzę, usunięcie sadzy w postaci wodnej zawiesiny przez płukanie mieszaniny gazów wodą i/lub parą wodną, w którym wodną zawiesinę sadzy poddaje się kontaktowi z olejem węglowodorowym dla uformowania zwartych zlepeków sadzy i wydzielenia ich z wodnego środowiska, **znamienny tym**, że co najmniej część zwartych zlepeków sadzy dysperguje się w oleju węglowodorowym i otrzymaną olejową zawiesinę sadzy wprowadza do reaktora razem z olejem węglowodorowym, użytym jako surowiec zasilający.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wodną zawiesinę sadzy kontaktuje się z takim samym olejem węglowodorowym jaki jest stosowany do zdyspergowania zwartych zlepeków sadzy.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako surowiec zasilający stosuje się olej węglowodorowy o większej zawartości popiołu, natomiast do kontaktowania z wodną zawiesiną sadzy stosuje się lżejszą frakcję węglowodorową i/lub frakcję pochodnych węglowodorów.

4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że do zdyspergowania zwartych zlepeków sadzy stosuje się olej węglowodorowy w proporcji wagowej odpowiedniej do wytworzenia zawiesiny sadzy w oleju o zawartości nie więcej niż 4% wody.

5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że olejową zawiesinę sadzy w oleju węglowodorowym otrzymuje się przez zmieszanie w stosunku wago-

wym co najmniej 2 części oleju węglowodorowego z 1 częścią zwartych zlepków sadzy.

6. Sposób według zastrz. 1—5, **znamienny tym**, że olej zasilający z zawiesiną sadzy przed wprowadzeniem do reaktora ogrzewa się do temperatury nie przekraczającej 250°C.

7. Sposób według zastrz. 1—6, **znamienny tym**, że olej zasilający z zawiesiną sadzy przed wprowadze-

niem do reaktora doprowadza się do ciśnienia co najmniej 150 atmosfer, a następnie ogrzewa do temperatury nie przekraczającej 350°C.

8. Sposób według zastrz. 1—7, **znamienny tym**, że 5 zwarte zlepki sadzy dysperguje się w oleju węglowodorowym do uzyskania zawiesiny cząstek sadzy o wymiarach nie przekraczających 100 mikronów, korzystnie 20 mikronów.

