



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

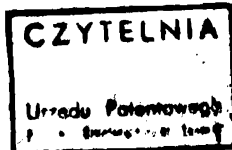
Zgłoszono: 11.12.78 (P. 211659)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 08.09.80

Opis patentowy opublikowano: 25.01.1984

Int. Cl.³ C01B 2/28



Twórcy wynalazku: Arkadiusz Markiewka, Zenon Kawka, Rudolf Friedrich, Tomasz Krzyżanowski, Henryk Piechaczek, Jan Zazulak

Uprawniony z patentu: Zakłady Azotowe „Puławy”, Puławy (Polska)

Sposób wytwarzania gazu syntezowego i palnik do wytwarzania gazu syntezowego

1

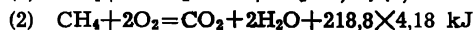
Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania gazu syntezowego na drodze ciśnieniowej katalitycznej parowo-tlenowej konwersji metanu lub węglowodorów lekkich z parą wodną, obejmujący półspalanie mediów wprowadzonych do procesu oraz konwersji substratów i produktów reakcji półspalania z parą wodną w komorze spalania i następnie na katalizatorze oraz palnik do wytwarzania gazu syntezowego.

Wytworzony gaz syntezowy używany może być w procesie wytwarzania amoniaku, metanolu, względnie innych produktów. Zwykle w/w proces odbywa się w aparacie, zwanym dalej krakerem, pod ciśnieniem do 4,5 MPa w zakresie temperatur 900°—1300°. Kraker jest aparatem wyłożonym wymurówką ogniotrwałą, posiada umieszczony w górnej części palnik, pod nim znajduje się komora spalania, poniżej której umieszczony jest odpowiedni katalizator. Do komory spalania krakera, poprzez palnik, kieruje się substraty reakcji, tj. strumień mieszanki metan—para wodna w stosunku molowym zwykle 1:3 i temperaturze 600° oraz mieszaninę powietrzno-tlenową podgrzaną do temperatury 450°C.

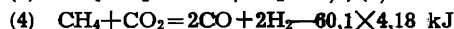
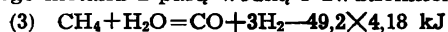
Reakcje przebiegające w komorze spalania są głównie reakcjami egzotermicznymi przebiegającymi z bardzo dużą szybkością i dostarczają potrzebne ciepło dla końcowych reakcji endotermicznych zachodzących w następnej kolejności w złożu katalitycznym.

2

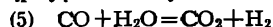
Główne reakcje przebiegające w komorze spalania są następujące:



W złożu katalitycznym natomiast głównie przebiegają następujące endotermiczne reakcje niespalonego metanu z parą wodną i dwutlenkiem węgla



W procesie w którym zachodzą powyższe reakcje dąży się, ażeby zawartość metanu w gazie poreakcyjnym osiągnęła jak najniższą wartość. Zawartość metanu w gazie poreakcyjnym ma istotne znaczenie na ekonomikę procesu wytwarzania gazu np. do syntezy amoniaku, metanolu i innych produktów. Niezależnie od w/w reakcji w komorze spalania i na katalizatorze bardzo szybko przebiega następująca reakcja do stanu równowagi

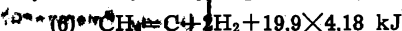


Parametrami decydującymi o przebiegu w/w reakcji w kierunku jak największego przereagowania węglowodorów są ciśnienie, temperatura i stosunek molowy pary wodnej do węgla w węglowodorach wprowadzonych do procesu.

Stała równowagi termodynamicznej w/w reakcji maleje ze wzrostem ciśnienia, stąd maleje stopień przereagowania węglowodorów. Stała równowagi reakcji (1) maleje ze wzrostem temperatury, natomiast szybko wzrasta z temperaturą stała równowagi reakcji (3), stąd ze wzrostem temperatury

reakcji zawartość metanu na wyjściu ze złoża katalitycznego ulega obniżeniu. Natomiast wzrost ilości pary wodnej wprowadzonej do procesu dla przeprowadzenia reakcji (3) powoduje obniżenie zawartości metanu w gazie na wyjściu ze złoża katalitycznego.

Z zależności powyższych dobiera się odpowiednio skład gazów reagujących i parametry procesu w celu uzyskania żadanego składu gazu o jak największym stopniu przereagowania węglowodorów. Przy doborze właściwych parametrów w procesie uwzględnia się występujące ograniczenia celowości stosowania ilości pary wodnej dodanej do procesu oraz możliwości stosowania wysokiej temperatury. Nadmiar pary wodnej powoduje zwiększenie zużycia surowców, ale jednocześnie zmniejsza wytrącanie się sadzy z gazu w wyniku reakcji:



co powoduje dezaktywację katalizatora.

Temperatura reakcji półspalania jest ograniczona wytrzymałością materiałów konstrukcyjnych palnika, jest ona tym wyższa im mniejszy nadmiar pary wodnej. W praktyce przemysłowej stosuje się jednak stosunkowo duży nadmiar pary wodnej, co powoduje nadmierne zużycie surowców. Jednak z punktu widzenia teoretycznego, możliwe jest i celowe prowadzenie procesu w wyższej temperaturze oraz przy stosunku molowym pary wodnej do węgla zawartego w węglowodorach znacznie niższym.

Z praktycznego punktu widzenia uzyskania efektów wynikających z powyższych rozważań teoretycznych jest trudne z powodu stosowanego sposobu przeprowadzania półspalania, dla którego w praktyce przemysłowej nie można uzyskać żadanego stopnia wymieszania mieszaniny gazu z dużą ilością pary wodnej z gazem zawierającym tlen dla uzyskania równomiernej temperatury płomienia, w której w/w reakcja chemiczna przebiegałaby w pożądanym kierunku oraz (tworzywa) ograniczonej żarowytrzymałości palnika.

Palnik dla realizacji w/w procesu może być różnej konstrukcji, która umożliwia mieszanie się i półspalanie u jego wylotu strumienia gazu zawierającego węglowodory i parę wodną ze strumieniem gazu zawierającym tlen. Wszystkie jednak znane palniki posiadają — pomimo różnych rozwiązań konstrukcyjnych — dwie koncentryczne usytuowane dysze — szczeliny; jedną dla strumienia mieszaniny gazu ziemnego względnie węglowodorów lekkich z parą wodną oraz drugą dla strumienia tlenu. Oba strumienie dla uzyskania jak najlepszego zmieszania reagentów wychodzą z palnika pod pewnym kątem z dużą energią kinetyczną i ulegają półspalaniu u jego wylotu.

W znanym procesie w warunkach panującego ciśnienia 1,0—4,5 MPa, w którym surowce podgrzewa się wstępnie do 650°C półspalania metanu w mieszaninie z parą wodną odbywa się w jednej fazie za pomocą strumienia gazu zawierającego tlen i zachodzi w bliskiej odległości od palnika. Temperatura procesu półspalania w wyniku niewłaściwego mieszania się substratów reakcji może

przebiegać w dużym gradiencie temperatury, a w pobliżu palnika przekraczać 1250°C.

W takich warunkach pracy tworzywa metalowe palnika ulegają szybkiej korozji i erozji, szczególnie w części styku z gazem zawierającym tlen. Również tworzywa ceramiczne palnika pracujące w warunkach wypływu gazu z dużą energią kinetyczną oraz występującej dużej różnicy temperatury z powodów wymienionych wyżej posiadają krótką żywotność. Uszkodzenie palnika może powodować następujące poważne zaburzenia w procesie wytwarzania gazu:

— zachodzenie w większym stopniu niż opisano to wyżej niewłaściwe mieszanie surowców do procesu półspalania i podwyższenia zawartości metanu po krakerze, co jak wspomniano wyżej, ma znaczny wpływ na ekonomikę wytwarzania produktów z gazu syntezowego.

Z tego powodu mogą powstać duże różnice temperatury w złożu katalitycznym i zachodzić niepożądana reakcja gazów poreakcyjnych wg równania: $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C} + 26,4 \times 4,18 \text{ kJ}$

Reakcja powyższa przebiega w temperaturze 700—800°C ze znaczną szybkością i powoduje dezaktywację katalizatora.

— niszczenie wymurówki ogniotrwałej i krakera.

Celem wynalazku jest usunięcie tych niedogodności, zmniejszenie zużycia surowców w procesie i zwiększenie trwałości palnika. Zadanie to zostało rozwiązane poprzez opracowanie procesu półspalania gazu ziemnego lub węglowodorów lekkich z parą wodną, w którym używa się dwóch oddzielnych strumieni gazu zawierających tlen oraz palnika do prowadzenia tego procesu.

Według wynalazku proces półspalania w katalitycznej parowo-tlenowej konwersji metanu lub węglowodorów lekkich z parą wodną prowadzi się w dwóch fazach, dzieląc niezbędną do procesu ilość tlenu na dwa strumienie.

W pierwszej fazie podgrzany strumień węglowodorów z parą wodną ulega półspalaniu w strumieniu gazu, zawierającym część niezbędną do procesu tlenu co zapewnia utrzymywanie się w pobliżu palnika strefy utleniającej o niższej temperaturze, to jest takiej, w której materiał, z którego wykonany jest palnik nie ulega szybkiej korozji i zniszczeniu.

W drugiej fazie procesu półspalania dozuje się uzupełniający strumień gazu zawierającego tlen powodujący dalsze półspalanie substratów i produktów półspalania pierwszej fazy procesu. W tej fazie procesu osiągnięta jest i utrzymywana właściwa temperatura wymagana przez proces. Realizacja sposobu według wynalazku przebiegać może, bądź przez wprowadzenie w drugiej fazie procesu uzupełniającego strumienia tlenu przez dodatkową dyszę w palniku, bądź poprzez wprowadzenie tego uzupełniającego strumienia tlenu bezpośrednio do komory spalania.

Palnik do stosowania tego sposobu rozwiązano w ten sposób, że media wyprowadzane są z niego koncentrycznie, przy czym z zewnętrznej części palnika poprzez szczelinę pod pewnym kątem wy-

dostaje się gaz ziemny względnie węglowodory lekkie z parą wodną, wewnątrz tego strumienia koncentrycznie pod odpowiednim kątem do strumienia w/w ze szczeliny wydostaje się strumień gazu zawierający tlen, a ze środka palnika poprzez dodatkową dyszę wykonaną z ognioodpornego materiału ceramicznego lub innego odpowiedniego, dozuje się resztę gazu zawierającego tlen koniecznego do procesu.

Przykład wykonania palnika według wynalazku przedstawiono na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia przekrój podłużny dyszy (1) dla mieszaniny gazu ziemnego, pary wodnej, dyszy (2) dla strumienia gazu zawierającego tlen oraz dodatkowo dyszy (3) gazu uzupełniającego zawierającego tlen, a fig. 2 rzut przekroju poprzecznego palnika.

W wyniku stosowania palnika i procesu wg wynalazku zapewnia się długą żywotność elementów konstrukcyjnych palnika i aparatury, możliwe jest utrzymanie przez długi okres czasu parametrów technologicznych procesu oraz uzyskanie efektów opisanych wyżej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania gazu syntezowego na drodze ciśnieniowej katalitycznej parowo-tlenowej konwersji gazu ziemnego lub węglowodorów lekkich z parą wodną, obejmujący półspalanie substratów wprowadzonych do procesu i katalityczną konwersję substratów i produktów reakcji półspalania, **znamienny tym**, że proces półspalania prowadzi się w dwóch fazach następujących po sobie przy użyciu niezbędnego dla tego sposobu, gazu zawierającego tlen, dzielonego na dwa strumienie, przy czym w pierwszej fazie następuje półspalanie substratów reakcji w pierwszym strumieniu gazu zawierającego tlenu, natomiast w fazie drugiej następuje dalsze półspalanie substratów i produktów półspalania pierwszej fazy procesu w drugim strumieniu gazu zawierającego tlen.

2. Palnik do wytwarzania gazu syntezowego posiadający dyszę dla mieszaniny gazu ziemnego względnie węglowodorów lekkich z parą wodną (1) i dyszę dla strumienia gazu zawierającego tlen (2), **znamienny tym**, że posiada dodatkową dyszę gazu zawierającego tlen (3).

