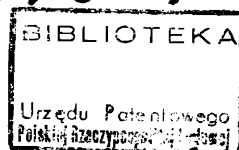




C07c 1104



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 39477

Kl. 12 o, 1/03

Jerzy Kowalski
Zabrze, Polska

Sposób wytwarzania węglowodorów z tlenku węgla i wodoru

Patent trwa od dnia 5 maja 1955 r.

Uwodornianie tlenku węgla wodorem w obecności katalizatorów przeprowadza się w skali przemysłowej przeważnie w reaktorach z nieruchomym kontaktem, przez który przepływa gaz do syntezy w kierunku z góry na dół. Ciepło reakcji odprowadza się przeponowo wrzącą wodą pod uregulowanym ciśnieniem. Odstęp ścian, między którymi znajduje się katalizator, musi być bardzo mały ze względu na wymianę ciepła. Wynosi on np. w syntezie Fischer-Tropscha bezciśnieniowej, nad katalizatorem kobaltowym, około 7 mm, w syntezie średnio-ciśnieniowej około 10 mm. Wskutek takiej konstrukcji istnieją trudności przy napełnieniu i opróżnianiu reaktorów katalizatorem. Odprowadzenie ciepła reakcji, mimo małych odległości ścian chłodzących, jest niewystarczające, ponieważ reakcja przebiega warstwowo i jest ograniczona do stosunkowo małej strefy. Temperatura w strefie reakcji waha się w szerokich granicach i jest znacznie wyższa od wody chłodzącej, co może spowodować przegrzanie katalizatora. Do przebiegu syntezy w warunkach optymalnych wymagana jest regulacja temperatury w możliwie wąskich granicach, od 0,5°C do 2°C.

W celu przeprowadzenia syntezy z lepszą wydajnością i dokładniejszą regulacją temperatury proponowano wykonanie jej z obiegiem gazu, co polega na zawracaniu części gazu przereagowanego z powrotem do reaktora. Stosunek gazu świeżego do gazu resztkowego (przereagowanego) w gazie wprowadzonym do reaktora wynosi zwykle 1:1, a najwyżej 1:3. Wydajność specyficzna i czasowo-przestrzenna produktów ciekłych wzrasta w tym przypadku tylko nieznacznie. Konieczne okazało się ponadto podwyższenie temperatury katalizatora, np. w syntezie bezciśnieniowej nad kobaltem do około 200—220°C, co pogarsza warunki syntezy. Odstępu między ścianami chłodzącymi praktycznie nie można zwiększyć. Synteza obiegowa nie znalazła zastosowania technicznego, ponieważ nakład inwestycyjny wskutek zwiększenia instalacji do kondensacji itd. oraz kosztu energii związane z obiegiem gazu są zbyt wysokie.

Proponowano również zwiększenie stosunku gazu świeżego do resztkowego do takiego stopnia, ażeby ciepło reakcji zostało odprowadzone z gazem opuszczającym reaktor. W tym przypadku reaktor nie jest zaopatrzony w ściany chłodzące.

dzące. Koszta inwestycyjne i energetyczne uniemożliwiały jednak zastosowanie opisanej metody w skali technicznej.

Stwierdzono, że stosunek gazu świeżego do reszkowego od 1:2 do 1:5 w pewnych warunkach jest zupełnie wystarczający do przeprowadzenia syntezy w reaktorach chłodzących wodą (np. w reaktorach typu rurowego lub płytowego stosowanych dotychczas w syntezie Fischer-Tropscha), przy czym temperatura w całej warstwie katalizatora utrzymuje się na odpowiedniej wysokości. Aby osiągnąć pożądany efekt, należy zwiększyć ilość gazu świeżego do takiego stopnia, aby szybkość przepływu gazu wprowadzonego do reaktora podwyższyła się 20–100 krotnie (w porównaniu z obecnie stosowaną szybkością gazu bez obiegu). Dotychczas przeprowadza się gaz w reaktorach bezciśnieniowych z szybkością przepływu 0,77 cm/sek. w przeliczeniu na wolny przekrój przy obciążeniu 1000 m³ gazu/godzinę, w reaktorach syntezy średniociśnieniowej z szybkością przepływu 2,14 cm/sek. w przeliczeniu na gaz w warunkach normalnych. Szybkości przepływu gazu, podanych w sposobie według wynalazku, nie stosowano, ze względu na małą wydajność procesu (specyficzną i przestrzenną). Stwierdzono jednak, że przez 3–6 krotne podwyższenie stosowanej dotychczas warstwy katalizatora można ją kilkakrotnie zwiększyć. (W obecnie stosowanych reaktorach bezciśnieniowych wysokość warstwy katalizatora wynosi 2,5 m, w reaktorach średniociśnieniowych 4,5 m). Płoch objętościowa katalizatora może pozostać ta sama, zmienia się tylko położenie katalizatora do kierunku przepływu gazu. Zmniejsza się więc średnicę warstwy katalizatora a zwiększa

wysokość. W tych warunkach wzrasta wydajność katalizatora (w przeliczeniu na m³) z 200–250 kg/m³ do 1200–2000 kg/m³. Wydajność w gramach produktów ciekłych syntezy na m³ CO + H₂ zwiększa się o 10–30 %. Reaktor o wysokości około 18 m i pojemności około 40 m³ katalizatora żelaznego może przerabiać około 25000 m³ CO + H₂ na godzinę przy stopniu prze-reagowania 70–85% i produkować 50–55 t produktów ciekłych (o liczbie C powyżej C₂). Średnicę rur reaktora, w których znajduje się katalizator, można również znacznie zwiększyć, w korzystnych warunkach kilkakrotnie, co eliminuje trudności występujące podczas napełniania i opróżniania katalizatora.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania węglowodorów z tlenku węgla i wodoru w reaktorach typu stosowanego obecnie w syntezie Fischer-Tropscha z nieruchomym katalizatorem, z odprowadzeniem za pomocą wody ciepła reakcji i z obiegiem gazu, przy czym stosunek gazu świeżego do gazu reszkowego wynosi od 1:2 do 1:5, znamienny tym, że stosuje się ilość gazu świeżego zwiększoną do takiego stopnia, aby osiągnąć w reaktorach bezciśnieniowych szybkość przepływu gazu obiegowego w granicach 14,4–77,0 cm/sek a w reaktorach średniociśnieniowych w granicach 42,8–214,0 cm/sek., przy czym wysokość warstwy katalizatora w reaktorach bezciśnieniowych wynosi 7,5–15,0 m, a w reaktorach średniociśnieniowych 13,5–27,0 m.

Jerzy Kowalski