



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

MKP C01b 2/14

Zgłoszono: 23.08.74 (P. 173657)

Int. Cl.² C01B 2/14

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 24.04.76

Opis patentowy opublikowano: 31.10.1978

Twórcy wynalazku: Arkadiusz Markiewka, Jerzy Studencki, Jerzy Kurzewski, Jerzy Stankiewicz, Rudolf Friedrich, Zenon Kawka

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

Sposób wytwarzania gazu syntezowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania gazu syntezowego w okresie usuwania związków siarki z katalizatora do wysokotemperaturowej konwersji tlenku węgla.

Usuwanie z gazu związków siarki pochodzących z katalizatora lub wyeliminowanie skutków ich działania, ma w niektórych instalacjach znaczny wpływ na koszty wytwarzania i wielkość produktu. W zależności od surowca wyjściowego znane są różne sposoby wytwarzania gazu syntezowego mające znaczenie w praktyce przemysłowej.

Typowe sposoby wytwarzania gazu syntezowego oparte są na surowcach węglowodorowych lub węgla jako źródle wodoru. Wynalazek ma zastosowanie do reformingu parowego, autotermicznej konwersji węglowodorów z parą wodną, procesu półspalania węglowodorów, to jest wszędzie tam, gdzie stosuje się metody dokładnego odsiarczania przed wysokotemperaturową konwersją tlenku węgla.

Wymienione wyżej procesy wytwarzania gazu pozwalają na stosowanie ekonomicznych w praktyce przemysłowej metod oczyszczania gazu, takich jak niskotemperaturowa konwersja tlenku węgla, wymywanie dwutlenku węgla za pomocą gorących roztworów węglanu potasu zawierających inhibitory korozji.

Niedogodnością tych metod oczyszczania gazu jest wrażliwość na zanieczyszczenie związkami siarki. W przypadku stosowania katalizatora do nisko-

2

temperaturowej konwersji tlenku węgla ulega on dezaktywacji pod wpływem zawartych w gazie związków siarki.

W przypadku stosowania mycia potasowego z inhibitorami korozji siarkowodor i inne związki siarki redukują jony inhibitorów, co oprócz zwiększenia kosztów ruchowych związanych z rozkładem inhibitora, powoduje powstanie nierozpuszczalnych osadów — produktów reakcji redukcji, działających korodująco na instalację oraz stwarzających różne trudności w prowadzeniu ruchu takie jak: zalewanie kolumny, pienienie się roztworu myjącego i inne.

Z tych to powodów w pierwszym okresie wprowadzenia do normalnej eksploatacji katalizatora do wysokotemperaturowej konwersji tlenku węgla, konieczne jest usunięcie z niego związków siarki przez zredukowanie ich do siarkowodoru gazem syntezowym lub w inny sposób. Zwykle przeprowadza się to w ten sposób, że gaz otrzymany z generatora gazu jest kierowany do instalacji wysokotemperaturowej konwersji tlenku węgla, w której to w warunkach zbliżonych do ruchowych następuje redukcja katalizatora a następnie związków siarki zawartych w katalizatorze.

Całkowite oczyszczenie katalizatora ze związków siarki przebiega w czasie od kilku do kilkunastu dni. Gaz użyty do procesu odsiarczania katalizatora nie nadaje się do dalszego przerobu i w całej ilości usuwany jest z procesu.

W tym okresie instalacje wytwarzające gaz syntezowy pracują bezproduktywnie skracając cel produkcyjny instalacji. Biorąc pod uwagę nie wykorzystany czas pracy drogiej instalacji oraz koszt surowców zużytych do odsiarczania katalizatora, wysoce opłacalne staje się usunięcie tych niedo-

godności. Wynalazek eliminuje możliwość wprowadzenia produktu redukcji związków siarki z katalizatora wysokotemperaturowej konwersji tlenku węgla do instalacji oczyszczania gazu, w której jest stosowana niskotemperaturowa konwersja tlenku węgla i lub wymywanie dwutlenku węgla metodami, na które związki siarki wywierają ujemny wpływ.

Sposób według wynalazku przewiduje prowadzenie procesu usuwania siarki z katalizatora równocześnie z produkcją gazu syntezowego i syntezą.

Dla procesów stosujących wytwarzanie gazu w reformingu parowym lub autotermicznej konwersji węglowodorów, posiadających niskotemperaturową konwersję tlenku węgla, istota wynalazku polega na podzieleniu strumienia gazu przed wysokotemperaturową konwersją tlenku węgla na dwa strumienie, przy czym główny strumień gazu po odpowiednim przygotowaniu kieruje się do niskotemperaturowej konwersji tlenku węgla i do dalszej przeróbki, a pozostała część do redukcji i odsiarczania katalizatora. Otrzymany w procesie usuwania siarki z katalizatora gaz, zawierający siarkowodór można usunąć lub poddać go oczyszczeniu od siarkowodoru i skierować do procesu.

Dla wymienionego sposobu wytwarzania gazu możliwe jest również skierowanie całego strumienia gazu po wysokotemperaturowej konwersji tlenku węgla do dodatkowej instalacji odsiarczania, a następnie do dalszej przeróbki i oczyszczania gazu.

Dla procesów nie posiadających niskotemperaturowej konwersji tlenku węgla a stosujących metody wymywania dwutlenku węgla, w których związki siarki wywierają ujemny wpływ oraz dla instalacji w których wytwarzanie gazu odbywa się przez półspalanie węglowodorów, gdzie występuje duże stężenie tlenku węgla przed wysokotemperaturową konwersją, wynalazek przewiduje odsiarczanie całego strumienia gazu.

Na załączonych rysunkach fig. 1 i 2 przedstawiono przykładowe schematy rozwiązań wyjaśniające zasady wynalazku. Rysunek fig. 1 pokazuje sposób produkcji gazu syntezowego według wynalazku na instalacji posiadającej autotermiczną konwersję metanu 1, system odzysku ciepła 2, wysokotemperaturową konwersję tlenku węgla 3, układ utylizacji ciepła 7 i usuwanie CO_2 w kolumnie 8 przy pomocy gorącego roztworu węglanu potasu z inhibitorem korozji dwuchromianem potasu.

Końcowe odmycie gazu z CO_2 i CO przeprowadza się ługiem miedziowym. Katalizator do wysokotemperaturowej konwersji tlenku węgla jest wymieniany w cyklu kilkuletnim na skutek spadku aktywności. Zwykle co 3—4 lata. Świeżo załadowany do reaktora katalizator, poddany zostaje redukcji, która trwa około 30 godzin a następnie zwiększając natężenie przepływu gazu prowadzi

się redukcję związków siarki do H_2S i usuwanie siarki wraz z gazem. Taki proces „odsiarczania” katalizatora po 2—3 dniach stabilizuje się i gaz opuszczający reaktor zawiera około 50 ppm H_2S . Od tej chwili strumień gazu wraz z zawartym siarkowodorem wprowadzony zostaje do chłodnicy 4 celem schłodzenia go do temperatury około 40°C .

Wykraplający się kondensat zostaje w separatorze 5 oddzielony od gazu, który wprowadzany jest następnie do jednego z odsiarczalników 6, gdzie na złożu adsorbowany jest siarkowodór. Zawartość H_2S w gazie na wylocie z odsiarczalnika wynosi zazwyczaj 2 ppm. Tak oczyszczony gaz zostaje skierowany do instalacji wymywania dwutlenku węgla przy pomocy gorącego roztworu węglanu potasu. Drugi z odsiarczalników w tym czasie poddawany jest operacji regeneracji adsorbenta. Z upływem czasu redukcji i usuwania siarki z katalizatora stężenie siarkowodoru w gazie spada od stężenia 50 ppm do stężenia 2 ppm /w czasie 10—14 dni/.

Gaz po odsiarczalnikach poddaje się kontroli analitycznej na zawartość H_2S w celu ustalenia z jednej strony skuteczności adsorpcji przez cały czas prowadzenia procesu odsiarczania gazu, a z drugiej strony czasu pracy adsorbenta między kolejnymi regeneracjami. W momencie gdy zawartość H_2S w gazie po wysokotemperaturowej konwersji tlenku węgla obniży się do poziomu rzędu 2 ppm, instalacja odsiarczania gazu zostaje wyłączona z ruchu a gaz po konwersji skierowuje się bezpośrednio do instalacji wymywania dwutlenku węgla.

Wprowadzając węzeł odsiarczania gazu do układu technologicznego w omawianym przykładzie, osiągnięto skrócenie cyklu postojowego instalacji oraz wyeliminowano straty surowców tj. metanu, pary, energii elektrycznej jakie zużywano według dotychczas stosowanej technologii.

Rysunek fig. 2 pokazuje sposób produkcji gazu syntezowego według wynalazku na instalacji posiadającej reforming parowy 1, system odzysku ciepła 2, wysokotemperaturową konwersję 3 i niskotemperaturową konwersję tlenku węgla 4 i usuwanie dwutlenku węgla. Końcowe usuwanie CO i CO_2 uzyskuje się przez metanizację. Katalizator do wysokotemperaturowej konwersji tlenku węgla jest wymieniany w cyklu kilkuletnim na skutek spadku aktywności. Świeżo załadowany do reaktora katalizator poddawany zostaje procesowi redukcji i usuwania siarki. Gaz syntezowy otrzymany z metanu poddanego parowemu reformingowi, rozdzielony zostaje w węźle 11 na dwa strumienie korzystnie w ilościach około 80% i około 20% wydajności sekcji reformingu.

Pierwszy strumień po schłodzeniu do temperatury $195\text{--}220^\circ\text{C}$ w wymienniku 5 zostaje wprowadzony do niskotemperaturowej konwersji tlenku węgla i dalej przesłany do oczyszczenia i syntezy.

Drugi strumień skierowany jest do konwertora wysokotemperaturowej konwersji tlenku węgla a następnie usuwany z procesu wydmuchu 9 lub

5

podawany do instalacji odsiarczania gazu 6 i łączony po odsiarczaniu ze strumieniem pierwszym 7. W tym przypadku prawidłowy rozdział strumienia gazu uzyskać można przy zastosowaniu zwężki oporowej 10. Dla prowadzenia procesu w sposób ekonomiczny należy zmienić stosunek metan : para na wlocie do reformingu.

Proces według wynalazku prowadzi się przez około 10—14 dni. Zawartość siarkowodoru w gazie po konwersji wysokotemperaturowej tlenku węgla obniża się stopniowo do poziomu około 50 ppm po pierwszych dwóch dobach odsiarczania katalizatora i do poziomu około 2 ppm na zakończenie procesu usuwania siarki z katalizatora. W chwili uzyskania gazu o zawartości 2 ppm siarkowodoru cały gaz kieruje się do konwertora wysokotemperaturowego 3, a następnie przez układ utylizatorów 8 do konwertora niskotemperaturowego 4. Stosunek metan : para na wlocie do sekcji reformingu koryguje się do pierwotnej wielkości. Jeżeli pracowała instalacja odsiarczająca wyłącza się ją z ruchu i prowadzi proces produkcji gazu syntezowego według obowiązującej technologii. W tym przykładzie uzyskuje się dodatkową produkcję amoniaku oraz zmniejszenie strat surowców.

6

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania gazu syntezowego w instalacjach stosujących wysokotemperaturową konwersję tlenku węgla i niskotemperaturową konwersję tlenku węgla, **znamienny tym**, że w okresie usuwania związków siarki z katalizatora wysokotemperaturowej konwersji tlenku węgla, strumień gazu z generatora gazu zostaje rozdzielony na dwa strumienie, przy czym strumień główny, w ilości korzystnie około 80% wydajności generatora gazu, kieruje się po odpowiednim schładzaniu do konwertora niskotemperaturowej konwersji tlenku węgla i dalszego przerobu, a drugi strumień kieruje się do redukcji i usuwania siarki z katalizatora wysokotemperaturowej konwersji tlenku węgla i poddaje się procesowi odsiarczania.

2. Sposób wytwarzania gazu syntezowego w instalacjach stosujących wysokotemperaturową konwersję tlenku węgla i dalsze metody przerobu gazu, gdzie ujemny wpływ wywierają związki siarki, **znamienny tym**, że w okresie usuwania związków siarki z katalizatora wysokotemperaturowej konwersji tlenku węgla, cały strumień gazu po konwersji tlenku węgla poddaje się procesowi odsiarczania.

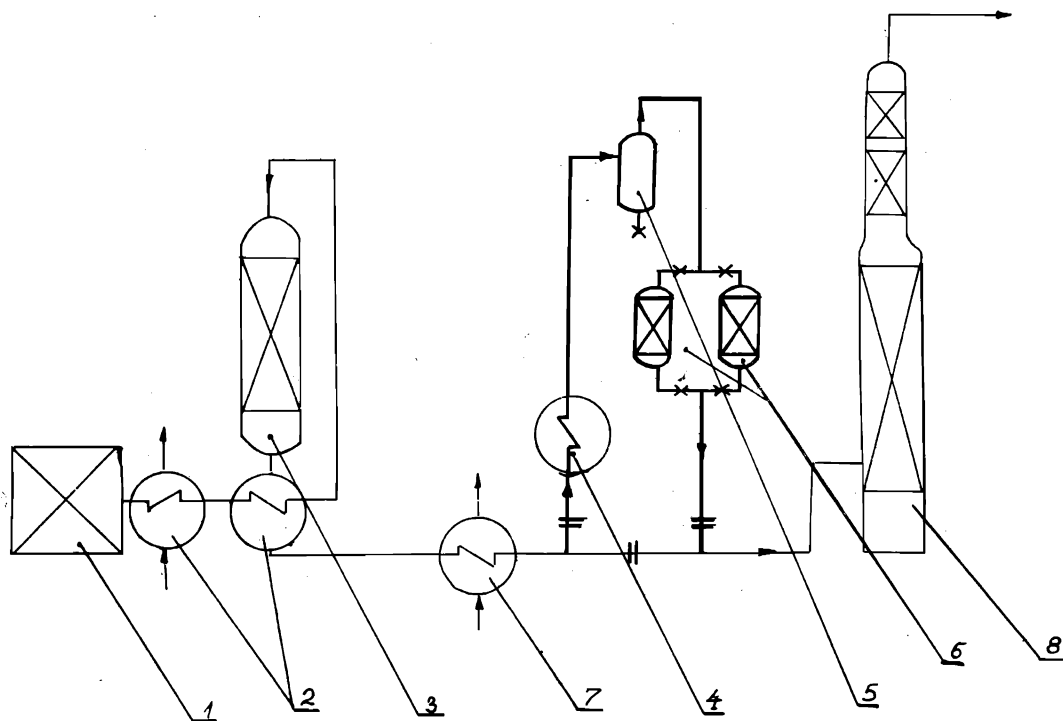


fig. 1

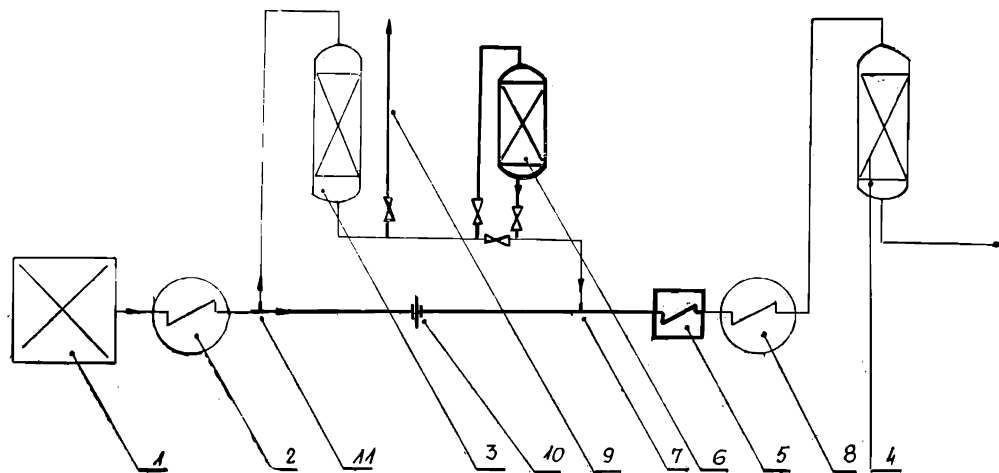


fig. 2