



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 03.06.75 (P. 180888)

Pierwszeństwo: 04.09.74 dla zastrz. 1—9
Wielka Brytania

Zgłoszenie ogłoszono: 08.05.76

Opis patentowy opublikowano: 15.03.1979

Int. Cl.² C07C 1/16

Twórca wynalazku: _____

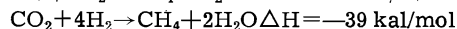
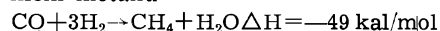
Uprawniony z patentu: Imperial Chemical Industries Limited, Londyn
(Wielka Brytania)

Sposób wytwarzania gazu zawierającego metan

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania gazu zawierającego metan, przy tym w szczególności sposób ten może stanowić jeden z etapów procesu wytwarzania substytutu gazu naturalnego.

Reakcję tlenków węgla z wodorem z wytworzeniem metanu



są silnie egzotermiczne. Z tego powodu wytwarzanie metanu prowadzi się zazwyczaj w możliwie najniższej temperaturze w celu osiągnięcia stosunkowo wysokiego stężenia metanu. Przeprowadzone zostały rozległe badania i osiągnięto już znaczny postęp w dziedzinie wytwarzania katalizatorów do produkcji metanu odznaczających się dużą aktywnością i stabilnością w niskich temperaturach.

Obecnie nieoczekiwanie stwierdzono, że efektywność procesu wytwarzania metanu na skalę przemysłową można znacznie podnieść, jeśli proces ten zawiera jeden lub więcej stopni, w których pozwala się na wzrost temperatury znacznie powyżej poziomu, przy którym uzyskuje się wysokie stężenie metanu. Stwierdzono mianowicie, że proces wytwarzania metanu w wysokiej temperaturze przebiega znacznie korzystniej w obecności katalizatora wytworzonego ze związku zawierającego nikiel i/lub kobalt i/lub tlenek żelaza, ewentualnie jeden lub więcej innych tlenków metali dwuwartościowych, tlenek co najmniej jednego metalu trójwartościowego, jony hydroksylowe, dwutlenek

2

węgla i wodę. Takie katalizatory zawierają nikiel, glin i ewentualnie magnez zaproponowano w celu wykorzystania ich wysokiej aktywności do procesu wytwarzania metanu z tlenków węgla i wodoru przy niskich temperaturach wlotowych (200—300°C) i niskich temperaturach wylotowych, na przykład 302°C. Nie sugerowano jednak znaczenia tych katalizatorów w procesie wytwarzania gazu zawierającego metan według tego wynalazku, prowadzonego w wyższych temperaturach.

Według wynalazku, sposób wytwarzania gazu zawierającego metan z surowca węglowego zawierającego siarkę, obejmujący zgazowywanie surowca przy użyciu tlenu i ewentualnie pary z wytworzeniem gazu zawierającego tlenki węgla i wodoru, ochładzanie gazu przez pośrednią wymianę ciepła w wymienniku ciepła oddzielanie z ochłodzonego gazu zawieszonych w nim substancji, usuwanie z gazu związków siarki metodą moką, ogrzewanie gazu do temperatury co najmniej 200°C na drodze pośredniej wymiany ciepła z gorącego gazu ze stopnia ochładzania, kontaktowanie gazu ze stałym absorbentem siarki w celu całkowitego usunięcia związków siarki, dodawanie pary i ogrzewanie uzyskanej mieszaniny gazowej do temperatury co najmniej 450°C, poddanie gazu pierwszemu stopniowi reakcji wytwarzania metanu nad katalizatorem przy temperaturze wylotowej w zakresie 600—900°C, ochładzanie gazu na drodze pośredniej wymiany ciepła w bojlerze ciepła odpadowego

i poddanie go drugiemu stopniowi reakcji wytwarzania metanu nad katalizatorem w temperaturze wylotowej w zakresie 500—850°C, lecz niższej niż temperatura wylotowa w pierwszym stopniu, ochłodzenie i poddanie uzyskanego gazu, po usunięciu lub bez usuwania pary i/lub dwutlenku węgla, co najmniej jednemu dodatkowemu stopniowi reakcji wytwarzania metanu, i usuwanie dwutlenku węgla, jeśli nie był usunięty wcześniej, tym się charakteryzuje, że stosuje się katalizator stanowiący produkt termicznego rozkładu i redukcji związku kompleksowego o składzie wyrażonym wzorem $M_6^{2+} Al_2 OH_{16} CO_3 4H_2O$, w którym M^{2+} oznacza nikiel i/lub kobalt i/lub żelazo, ewentualnie w połączeniu z magnezem.

Powyższy katalizator można otrzymać z takich związków kompleksowych, przy tym może on zawierać i inne substancje, jak na przykład ogniotrwałe tlenki pojedyncze i tlenki mieszane, a zwłaszcza jeden lub więcej spośród tlenku glinu, tlenku tytanu, tlenku cyrkonu, tlenku toru i tlenku uranu lub mieszaniny dowolnego z tych tlenków z tlenkiem krzemu i/lub tlenkiem wapnia, cementem hydraulicznym oraz katalizatorem wytworzonym w inny sposób, takim jak na przykład katalizator wysokotemperaturowego reformingu parowego lub katalizator typu stosowanego w reakcjach węglowodorów i pary w temperaturze poniżej 600°C z wytworzeniem gazów zawierających metan. Omawiany katalizator może również zawierać metal z grupy platyny.

Produkt rozkładu i redukcji związków kompleksowych może stanowić względnie jednorodną mieszaninę z innymi substancjami lub może znajdować się na powierzchni uprzednio uformowanych elementów tych innych substancji. Jedną z korzystnych funkcji takiej innej substancji może być nadanie katalizatorowi większej odporności w wysokich temperaturach, a zwłaszcza w obecności pary. Korzystne jest, gdy główna część (co najmniej 90% niklu, kobaltu i żelaza) składników katalizatora pochodzi ze związków kompleksowych.

Stwierdzono również, że proces przebiega lepiej przy użyciu katalizatora stanowiącego wyżej określoną mieszaninę katalityczną z nośnikiem. Szczególnie odpowiednim katalizatorem jest produkt redukcji uprzednio ukształtowanych elementów, z których każdy jest mieszaniną cząstek o określonych wymiarach (na przykład 10^2 do 10^7 , a zwłaszcza 10^4 do 2×10^6 angstrema) związków kompleksowych lub produktów ich rozkładu termicznego z cząstkami o określonych wymiarach (na przykład w tych samych zakresach) substancji katalitycznej. Nośnik może się składać z agregatów mniejszych, podstawionych cząstek o maksymalnych wymiarach w zakresie 10^3 do 4×10^4 angstrema. Pożądane jest również, aby nośnik miał budowę warstwową, taką np. jaka występuje w minerałach glino-krzemianowych, w których maksymalne wymiary podstawowych cząstek związane są z jednym wymiarem znacznie mniejszym, na przykład 5×10^3 i 2×10^4 angstrema dla kaolinu, a nawet mniej dla innych substancji. Odpowiedni jest nośnik o powierzchni właściwej 1—30 m²/g. Nośnik powinien być nie-

rozpuszczalny w wodzie, a zatem nie może to być składnik cementu hydraulicznego, w którym podczas utwardzania powstają związki rozpuszczalne. Do odpowiednich nośników należy zwłaszcza tlenek glinu i glinokrzemiany, takie jak kaolin i montmorylonit, jak również krzemiany zawierające magnez, np. atapulgite i sepiolit, oraz spinele, np. spinel magnezowo-glinowy. Nośnik taki stanowi 2—40% w szczególności 8—25% wagowych katalizatora w postaci tlenkowej.

Zawartość niklu i/lub kobaltu i/lub żelaza wynosi powyżej 35% wagowych w przeliczeniu na równoważnik metlicznego niklu w stosunku do nie-
lotnych składników katalizatora w stanie zredukowanego (to znaczy aktywnym). Odpowiada to zawartości powyżej 40,6% wagowych w przeliczeniu na równoważnik NiO w stosunku do nielotnych składników katalizatora w postaci tlenkowej, przed redukcją. Zalecana zawartość niklu i/lub kobaltu i/lub żelaza w aktywnym katalizatorze wynosi co najmniej 40% w przeliczeniu na metal, czyli co najmniej 46% wagowych w przeliczeniu na tlenek w postaci tlenkowej katalizatora. Większe ilości aktywnego metalu, na przykład rzędu 5%, powyżej ilości stechiometrycznej w kompleksowym związku, z którego otrzymuje się katalizator będący produktem rozkładu, nie są korzystne. I tak na przykład zawartość niklu w katalizatorze wytworzonym wyłącznie ze związku zawierającego nikiel, tlenek krzemu, i glin wynosić będzie 67,5%, co odpowiada zawartości tlenku niklu 72,5%. W przypadku wyjściowego związku zawierającego jedynie nikiel i glin, zawartość niklu będzie wynosić 77,5%, co odpowiada zawartości tlenku niklu 81,3%.

Powyższe związki można otrzymywać w wyniku reakcji jonów metali z jonami hydroksylowymi i węglanowymi w środowisku wodnym. Reakcję przeprowadza się zazwyczaj w łagodnych warunkach alkalicznych, to jest około czterech jednostek pH po stronie wartości alkalicznych skali Osad można pozostawić na pewien czas w celu wytrącenia się dostatecznej ilości pożądanego związku. W przypadku stosowania innych substancji można je dodawać w trakcie lub po wytworzeniu tego związku.

Uzyskany związek korzystnie przemycia się w celu usunięcia rozpuszczalnych soli; dotyczy to zwłaszcza przypadku, gdy do wytworzenia związku użyto soli metali alkalicznych. Zawartość metali alkalicznych w przeliczeniu na równoważnik wagowy tlenku potasu (K_2O) w stosunku do składników związku, które są nielotne w temperaturze 550°C, powinna wynosić poniżej 0,3%, a zwłaszcza poniżej 0,1%. Po przemyciu osad suszy się najlepiej w takich warunkach, aby nie następował w ogóle lub tylko nieznacznie rozkład do tlenków. (Podana wyżej zawartość metali alkalicznych dotyczy tych związków. Niektóre z metali alkalicznych można wprowadzać z nośnikiem. Całkowita zawartość metali alkalicznych korzystnie wynosi poniżej 1%, a zwłaszcza poniżej 0,5%).

Po wysuszeniu materiał kształtuje się w cząsteczki nadające się do załadowania reaktora. Kształtowanie to można przeprowadzić przed lub po prażeniu materiału, mającym na celu uzyska-

nie tlenkowego produktu rozkładu termicznego. Inne wyżej wymienione substancje można dodawać po prażeniu lecz przed kształtowaniem. Prażenie przeprowadza się dogodnie w temperaturze 250—600°C i można go nie kończyć przed kształtowaniem, a doprowadzać do końca po ukształtowaniu. Taką mieszaninę tlenkową należy zazwyczaj zredukować w celu nadania jej wymaganej aktywności katalitycznej.

Redukcję przeprowadza się dogodnie w tym samym reaktorze, w którym prowadzony będzie proces przy użyciu tego katalizatora, na przykład wodorem w temperaturze 300—600°C.

Produkt z pierwszego stopnia reakcji prowadzonej w temperaturze 600—900°C zawiera 1,0 do 10,0% objętościowych metanu w przeliczeniu na suchą masę. Wylotowa temperatura w następnych stopniach tworzenia metanu, po stopniu reakcji, z której gazy odlotowe mają temperaturę 500—850°C, na ogół wynosi w zakresie 250—400°C.

W sposobie według wynalazku, w każdym stopniu reakcji, prowadzonej w obecności omówionego katalizatora, temperatura gazów wylotowych korzystnie wynosi powyżej 400°C. Temperatura ta może wynosić poniżej 400°C, lecz odpowiednią stabilność katalizatora osiąga się stosując znane katalizatory reakcji tworzenia metanu lub klasę katalizatorów (katalizatory CRG), które nadają się do reakcji z parą węglowodorów ciekłych w warunkach normalnych z wytworzeniem metanu. Zawartość niklu i/lub kobaltu i/lub żelaza jest tym wyższa im niższa jest temperatura procesu.

Wyjściowy gaz dla stopnia reakcji, w której temperatura wylotowa wynosi 600—900°C, może zawierać tlenki węgla i wodór występujące w typowym stosunku. W procesie wytwarzania substytutu gazu naturalnego korzystne jest aby gaz wyjściowy zawierał wodór w ilości mniejszej niż stechiometryczna dla reakcji z tlenkami węgla. Zapewnia to zmniejszenie zawartości wodoru w produkcie finalnym poniżej 5% objętościowych (zawartość wodoru należy ograniczać, gdyż zwiększa on szybkość spalania gazu). Można jednak w razie potrzeby stosować gaz z nadmiarem wodoru, o ile w następnych stopniach w celu pozbycia się go dodaje się tlenków węgla lub węglowodorów o ciężarze cząsteczkowym większym od metanu. Zaleca się, aby gaz wyjściowy zawierał wystarczającą ilość pary (na przykład stosunek pary suchego gazu może wynosić 0,4—1,2) do wytworzenia z części tlenku węgla niezbędnej ilości wodoru wymaganego do powstania metanu z pozostałej części tlenku węgla. W przypadku stosowania na początku takiej lub większej ilości pary, korzystnie jest aby katalizator zawierał nikiel i/lub kobalt.

Surowcem węglowym stosowanym w sposobie według wynalazku może być np. węgiel kamienny, koks, olej ciężki, dające się odparowywać oleje i węglowodory o ciężarze cząsteczkowym wyższym niż metanu, które w warunkach normalnych są w stanie gazowym. Gaz pochodzący ze stopnia zgazowania może zasadniczo nie zawierać metanu lub może zawierać go na przykład 5—30% objętościowych, jak w gazie pochodzącym z niskotemperaturowego niekatalitycznego częściowego utleniania lub

w gazie otrzymanym w wyniku nawęglania, przez wstrzykiwanie węglowodoru do gorącego gazu pochodzącego z częściowego utleniania.

Do wytwarzania gazu wyjściowego na drodze częściowego utleniania można stosować tlen czysty lub techniczny, jaki otrzymuje się w procesie rozdzielania powietrza, albo też powietrze wzbogacone tlenem, a nawet zwykłe powietrze. Użycie wzbogaconego lub nie wzbogaconego powietrza dopuszczalne jest wówczas, gdy odbiorca metanu stosuje go jako mieszaninę z azotem (na przykład gdy wytwarzany gaz jest substytutem gazu naturalnego zawierającego azot (lub gdy ten gaz ma być oczyszczany techniką niskich temperatur.

W celu osiągnięcia określonej temperatury na wylocie w pierwszym stopniu tworzenia metanu, wyjściowy gaz należy ogrzać na wylocie do odpowiedniej temperatury, na przykład do 350—650°C, lecz oczywiście niższej niż temperatura wylotowa. Temperatura ta zależy od zawartości tlenków węgla, wodoru i pary oraz od ciśnienia. W celu uzyskania odpowiedniej temperatury na wlocie gaz można poprostu podgrzewać na grzejniku płomieniowym. Korzystniejsza jest jednak pośrednia wymiana ciepła z wykorzystaniem gazu z procesu wytwarzania metanu.

Bardzo dogodnym sposobem ogrzewania gazu jest poddanie go reakcji przegrupowania tlenków węgla, z wykorzystaniem ciepła wydzielanego w tej reakcji. Zawartość tlenku węgla w gazie zmniejsza się wówczas do takiego poziomu, że tworzenie się karbonyliku niklu nad zawierającym nikiel katalizatorem reakcji tworzenia metanu przebiega w zbyt małym stopniu, aby stworzyć niebezpieczeństwo dla zdrowia (w przypadku przecieków) lub doprowadzić do strat niklu z katalizatora i tworzenia się osadu metalicznego niklu, które mogłyby doprowadzić do niekontrolowanej reakcji tworzenia metanu. Przyjmuje się, że podobne zasady dotyczą stosowania katalizatorów zawierających kobalt lub żelazo. Ponieważ wyjściowy gaz zawiera parę, która mogłaby wchodzić w reakcję z tlenkami węgla nad katalizatorem reakcji tworzenia metanu, oddzielny stopień przegrupowania tlenków węgla nie wprowadza niepożądanego reagenta. W przypadku zastosowania takiego stopnia przegrupowania tlenków węgla doprowadza się do niego część gazu, na przykład 1/3 do 2/3 gazu i stosunek pary podczas tej reakcji utrzymuje się na takim poziomie, aby uniknąć tworzenia się węgla w reakcji Boudouard'a $2CO \rightarrow CO_2 + C$ oraz niepożądanego tworzenia metanu. Jest to szczególnie pożądane w przypadku gdy katalizator przegrupowania tlenków węgla zawiera Fe_3O_4 , który ulega redukcji do metalicznego żelaza (katalizator reakcji Boudouard'a i reakcji tworzenia metanu), jeśli występuje zbyt mało pary. Odpowiedni stosunek objętościowy pary do gazu na wlocie do stopnia przegrupowania tlenków węgla wynosi 1,0 do 2,0. Za stopniem przegrupowania tlenków węgla oba strumienie gazowe łączą się.

Ciśnienie gazu wlotowego w stopniu tworzenia metanu pracującym w wysokiej temperaturze, wynosi powyżej 5 ata, korzystnie w zakresie 10—100 ata. Ciśnienie wlotowe gazu może być tak

duże, aby nawet po dalszych stopniach procesu zapewniało przepływ gazu. Korzystniejsza jest jednak praca w pierwszym stopniu tworzenia metanu pod ciśnieniem gazu na wlocie 10—50 ata a następnie jego sprężenie, zwłaszcza przed usuwaniem dwutlenku węgla. Na ogół ciśnienie procesu tak się dobiera, aby dogodne było doprowadzenie gazu wyjściowego lub odprowadzenie produktu.

Zaletą wysokotemperaturowego procesu tworzenia metanu jest możliwość prowadzenia go jak i następnych stopni w warunkach prostej reakcji adiabatycznej bez potrzeby wewnętrznego chłodzenia przy użyciu rur chłodzących, wymywania i gazów rozcieńczających. Do wysokotemperaturowych procesów dogodne jest zastosowanie reaktorów wyłożonych betonem, ewentualnie zaopatrzonych w płaszcze wodne, raczej typu „wtórnych reformerów” stosowanych do wytwarzania gazu do syntezy amoniaku lub do ferormingu gazu węglowego. Ciepło reakcji skutecznie i dogodnie odzyskuje się w wymiennikach ciepła umieszczonych pomiędzy reaktorami. W innym układzie temperaturę można regulować poprzez chłodzenie wewnętrzne lub jedno albo kilkakrotnie szybkie chłodzenie pomiędzy reaktorami, bądź też przez zawracanie wyprodukowanego gazu.

Inną zaletą wysokotemperaturowego procesu wytwarzania metanu jest możliwość wykorzystania temperatury na wlocie pierwszego stopnia i ewentualnie również drugiego stopnia, która jest wystarczająco wysoka do wytwarzania pary wysokociśnieniowej, to jest pary pod ciśnieniem powyżej 35 ata, a zwłaszcza pod ciśnieniem 60 ata i aż do na przykład 280 ata. Taką parę można zwłaszcza wykorzystywać do napędzania kompresorów gazu zasilającego i produkowanego w instalacji, a w tym w instalacji rozdzielania powietrza, która dostarcza tlenu do częściowego utleniania. Odpowiednie jest zastosowanie niektórych turbin odprowadzających, które odbierają parę stosowaną jako para procesowa.

Wprawdzie w pierwszym stopniu lub stopniach wysokotemperaturowego procesu wytwarzania metanu można stosować katalizatory typu, jaki stosuje się w wysokotemperaturowym parowym reformingu węglowodorów, jednakże żywotność takich katalizatorów jest gorsza niż katalizatorów obecnej opisywanych.

Niezbędną do procesu parę można w razie potrzeby doprowadzać z niskiego stopnia wydzielania ciepła z gazu produkowanego. Postępowanie takie polega na tym, że gaz produkowany kontaktuje się ze względnie zimną wodą, na przykład w wypełnionej kolumnie, dzięki czemu następuje odpędzenie z niego pary i podgrzanie wody. Uzyskaną gorącą wodę przepompowuje się do drugiej wypełnionej kolumny i kontaktuje się z zimnym gazem syntezowym płynącym do góry do stopnia wytwarzania metanu, co powoduje jej odparowanie do tego gazu. W procesie prowadzonym pod ciśnieniem 30 ata temperatura wody wynosi zazwyczaj 180—200°C na wejściu do pierwszej wypełnionej kolumny i wyjściu z drugiej kolumny oraz 120—150°C na wejściu do drugiej kolumny i wyjściu z pierwszej kolumny.

Szczególnie użytecznym wykorzystaniem sposobu według wynalazku jest usuwanie związków siarki z gazu w procesie mokrym, polegające na przemycaniu zimnym metanolem i kontaktowaniu gazu ze stałym absorbentem siarki, takim jak tlenek cynku, tlenek magnezu lub tlenek żelaza. Ogrzewanie uzyskanej mieszaniny gazowej do temperatury powyżej 450°C korzystnie przeprowadza się na drodze reakcji nad katalizatorem przegrupowania.

Załączony rysunek przedstawia trzy schematy przepływowe sposobu według wynalazku w zastosowaniu do produkcji substytutu gazu naturalnego z węgla w procesie obejmującym katalityczne, częściowo utleniające zgazowywanie węgla metodą „Koppers’a-Totzek’a” oczyszczanie, dodawanie pary, reakcje wytwarzania metanu na mokro, reakcje wytwarzania metanu na sucho oraz usuwanie dwutlenku węgla. Linie przerywane na tym rysunku wskazują warianty procesu różniące się temperaturą gazu na wlocie do sekcji wytwarzania metanu oraz dodawaniem pary. Powyższe trzy procesy różnią się następująco:

A. Parę wprowadza się częściowo przez nawilżenie. Końcowe odsiarczanie przeprowadza się w obecności pary. Temperaturę na wlocie do pierwszego stopnia wytwarzania metanu osiąga się na drodze wymiany ciepła wykorzystując ciepło gazu wypływającego.

B. Parę doprowadza się jako taką po końcowym odsiarczaniu, które przeprowadza się metodą suchą. Temperaturę na wlocie do pierwszego stopnia wytwarzania metanu osiąga się w grzejniku płomieniowym. Gaz opuszczający pierwszy stopień wytwarzania metanu chłodzi się w wymienniku ciepła.

C. Parę doprowadza się jako taką po końcowym odsiarczaniu, które przeprowadza się metodą suchą. Temperaturę na wlocie do pierwszego stopnia wytwarzania metanu osiąga się przez poddanie części strumienia reakcji przegrupowania tlenków węgla. Gaz z pierwszego stopnia wytwarzania metanu oziębia się w wymienniku ciepła.

Poniżej omówiono w całości schemat przepływowy według wariantu A. Dla lepszej przejrzystości pominięto na schemacie i w opisie mniej ważne wymienniki ciepła i regulatory temperatury.

Zgodnie z procesem Koppers’a-Totzek’a, generator gazowy 10 zasila się w punkcie 12 sproszkowanym węglem, parą i tlenem. Wytwarzany gaz oziębia się w wymienniku 14, a parę z tego wymiennika przesyła współprądowo z gazem. Będący produktem ubocznym popiół odprowadza się w punkcie 15. Oziębiony gaz przesyła się do skrubera 16, w sprężarce 18 spręża od ciśnienia atmosferycznego do ciśnienia na przykład 30 ata i przepuszcza przez absorber 20, w którym ten gaz kontaktuje się z cieplym absorbentem (takim jak metanol lub roztwór węgla potasowego), odzyskiwanym systemem ciągłym w regeneracji 22. W stopniu absorpcji gaz uwalniany jest z większości H_2S i COS . Wymienione stopnie występują we wszystkich trzech wariantach procesu.

Według wariantu A gaz nawilża się przez skontaktowanie z gorącą wodą (z aparatu 46) w wypełnionej kolumnie 24, ogrzewa w wymienniku 26 i przepuszcza przez absorber siarki 28 wypełniony

sproszkowanym tlenkiem cynku, co zmniejsza zawartość siarki do poziomu eliminującego poważniejsze zatrucia katalizatora. Dodatkowy strumień doprowadza się przewodem 30A i mieszaninę ogrzewa w wymienniku 32 do temperatury na wlocie do pierwszego gorącego aparatu do wytwarzania metanu 34. Gorący gaz z aparatu 34 przechodzi gorącą stroną wymiennika 32, w którym oddaje ciepło i oziębia się do temperatury wlotowej drugiego gorącego aparatu do wytwarzania metanu 36. Gorący gaz z aparatu 36 oziębia się w wymienniku 38 (zasilającego instalację w parę w punkcie 29) do temperatury wlotowej trzeciego gorącego aparatu do wytwarzania metanu 40. Gaz opuszczający ten aparat oziębia się w wymienniku 42 (również zasilający parę w punkcie 29) do temperatury wlotowej aparatu do wytwarzania metanu 44. Zawartość metanu w gazie wypływającym z aparatu 44 bliska jest osiągalnej praktycznej granicy w obecności pary. Gaz ten chłodzi się w wymienniku 45 i odwilża przez skontaktowanie z zimną wodą w wypełnionej kolumnie 46 gorącą wodę wytworzoną w tej kolumnie przepompowuje się do wspomnianej kolumny nawilżającej 24.

Uzyskany gaz można poddać procesowi końcowego usunięcia wody, wytwarzania metanu na sucho oraz usuwania dwutlenku węgla, to jest procesem wspólnym dla wszystkich trzech wariantów. Gaz oziębia się następnie w zasilanym wodą wymienniku 48. W separatorze kondensatu 49 oddziela się większość wody i gaz przepuszcza się przez wymiennik ciepła 50 do suchego aparatu wytwarzania metanu 52, w którym wytwarzanie metanu z tlenków węgla i wodoru przebiega w zasadzie do końca. Gaz oziębia się w wymienniku 53 i w absorberze 54 z absorbentem dwutlenku węgla, takim jak gorący roztwór węglanu potaso-

wego (regenerowany w sposób ciągły w aparacie 56). Po tym procesie gaz można dostarczać jako gaz naturalny.

Stopnie absorpcji na mokro 54 do 56 oraz 20 do 22 w tym procesie można realizować w dowolnych i znanych aparatach. Potrzebną parę dostarcza się z wymiennika ciepła generatora gazowego oraz wymienników 38, 42 i 35 (jeśli się je wykorzystuje) w punkcie 29. Parę tę można również wykorzystywać do ogrzewania gazu przeznaczonego do odsiarczenia w wymienniku 26 oraz do wytwarzania energii (bezpośredniego lub poprzez generowanie prądu elektrycznego) napędzającej sprężarkę 13, różne pompy zasilające urządzenia w instalacji rozdzielania powietrza, która dostarcza tlenu do zgazowywania.

Według wariantu B, gaz z absorbera 20 przepływa przewodem 23 z pominięciem nawilżacza 21, ogrzewa się na sucho w wymienniku 26 i w stanie suchym przepływa do absorbera siarki 28. Sprawność i żywotność materiału absorbującego siarkę jest bowiem większa niż w obecności pary. Cały strumień gazu z absorbera siarki 28 przepływa drogą B, w punkcie 30B doprowadza się do niego całą ilość potrzebnej pary i ogrzewa w grzejniku płomieniowym 31A do temperatury wlotowej aparatu do wytwarzania metanu 34. Gaz dopływa do aparatu 34 bezpośrednio przewodem 33 z pominięciem wymiennika 32. Gaz wypływający z aparatu 34 chłodzi się w wymienniku 35 do temperatury wlotowej aparatu do wytwarzania metanu 36, parę wytwarzaną w wymienniku 35 doprowadza do procesu w punkcie 29. Aparaty 38, 40, 42, 44 i 45 spełniają taką samą rolę jak w procesie według wariantu A, z tym, że po aparacie do wytwarzania metanu 44 i wymienniku 45 gaz przepływa bezpośrednio do wymiennika 48 z pominięciem aparatu do odwil-

Tablica 1

Miejsce	Temp.)* °C	kmol/ /godz. (suchego gazu)	Skład suchego gazu, % obj.					Para**)
			CO ₂	CO	H ₂	N ₂ , Ar	CH ₄	
Przed wlotem do pierwszego aparatu do wytwarzania metanu 34	600	1000	8,52	56,54	34,2	0,65	0,09	100
Po wylocie pierwszego aparatu do wytwarzania metanu 34	825 (600)	1175	30,6	22,0	44,0	0,6	2,9	64,6
Po wylocie drugiego aparatu do wytwarzania metanu 36	749 (300)	1081	36,8	16,2	39,1	0,6	7,2	70,8
Po wylocie trzeciego aparatu do wytwarzania metanu 40	601 (300)	854	51,6	4,9	22,9	0,8	19,7	94,9
Po wylocie czwartego aparatu do wytwarzania metanu 44	443 (300)	711	61,0	0,5	7,5	0,9	30,1	121,5
Po wylocie suchego aparatu do wytwarzania metanu 52	357	665	63,9	0,1	1,0	1,0	34,0	29,2
Po wylocie aparatu do usuwania CO ₂ 54	—	241	0,5	0,3	2,9	2,7	93,6	—

*) W nawiasach wskazano temperatury, do których oziębia się gaz przed wprowadzeniem do następnego stopnia wytwarzania metanu.

**) Ilość pary wyrażono w molach na mol suchego gazu.

zania 46. Wydajność wymiennika 48 i separatora 49 jest większa niż w procesie według wariantu A i całą ilość wody usuwa się wyłącznie w tych dwóch aparatach. Aparaty 50, 52, 53, 54 i 56 są takie same jak w procesie według wariantu A. Liczbowa ilustracja procesów według wariantu A i B.

Zgodnie z procesem przedstawionym na schemacie przepływowym, 7000 kg/godz węgla zgazowuje się przy przepływie 3500 Nm³/godz gazu zawierającego 99,5% tlenu i sprężonego w sprężarce 18 od ciśnienia atmosferycznego do 30 ata. Skład i szybkość przepływu gazu w różnych stopniach wskazano w tablicy 1

W procesie według wariantu C (jak i w B) gaz z absorbera 20 przepływa przewodem 23 z pominięciem nawilżacza 24, ogrzewa się w stanie suchym w wymienniku 26 i przepływa do absorbera siarki 28. Tak jak i w wariantcie B należy oczekiwać zwiększenia skuteczności i żywotności materiału absorbującego siarkę. Za absorberem siarki 28 gaz rozdziela się w punkcie 31 na dwa strumienie. Jeden strumień przepływa drogą C, w punkcie 30C doprowadza się do niego parę w ilości wystarczającej dla całej masy gazu przeznaczonego do wytworzenia metanu i strumień ten przepuszcza się w reaktorze 31C nad katalizatorem reakcji przegrupowania tlenku węgla zwiększając temperaturę gazu kosztem ciepła tej reakcji. Drugi strumień gazu omija reaktor 31C lecz łączy się później z gorącym gazem z tego reaktora. Połączony strumień gazu doprowadza się do aparatu do wytwarzania metanu 34 bezpośrednio przewodem 33 z pominięciem wymiennika 32. Gaz z aparatu oziębia się w wymienniku 35 do temperatury wlotowej aparatu do wytwarzania metanu 36. Parę wytwarzaną w wymienniku 35 doprowadza się do procesu w punkcie 29. Gaz z aparatu 36 oziębia się w wymienniku 38 (z którego parę również doprowadza się również do procesu w punkcie 29), lecz dzięki wykorzystaniu stopnia przegrupowania tlenków węgla 31C potrzebne są tylko trzy aparaty do wytwarzania metanu i gaz kieruje się przewodem 39 bezpośrednio do ostatniego, wilgotnego aparatu do wytwarzania metanu 44. Gaz z aparatu 44 oziębia się w wymienniku 45 i przewodem 47 przesyła do wymiennika 48 i separatora 49, które mają taką samą wydajność jak w procesie według wariantu B. Aparaty 50, 52, 53, 54 i 56 są takie same jak w procesie według wariantu A.

W tablicy 2 podano typowe składy gazów i szybkości przepływu w procesie według wariantu C.

Należy zwrócić uwagę, że zgodnie z zakresem tego wynalazku można stosować inne kombinacje tych stopni. W szczególności, w procesie według wariantu C można wykorzystywać nawilżacz 24 i aparat do odwilżania 40 według wariantu A.

Przykład I do III. Pierwszy stopień wytwarzania metanu 1. Mieszaninę tlenku węgla, dwutlenku węgla, wodoru i pary, która symuluje gaz wlotowy do pierwszego wilgotnego aparatu do wytwarzania metanu w procesie według wariantu C, o składzie wskazanym poniżej ogrzewa się do temperatury 400°C pod ciśnieniem 30 ata i przepuszcza z szybkością objętościową suchego gazu 10⁴ godz.⁻¹ (w przeliczeniu na suchy gaz w temperatu-

rze 20°C pod ciśnieniem 1 ata) nad katalizatorem otrzymanym na drodze redukcji tlenkowej mieszaniny o procentowym (wag.) składzie NiO 67,3, MgO 3,0, Na₂O 0,2, Al₂O₃ 29,5, w przeliczeniu na masę bez strat. Taką mieszaninę otrzymuje się jako produkt współstrącenia mieszaniny azotanów niklu, magnezu i glinu przy użyciu nieznacznie nadmiaru węglanu sodowego w temperaturze 85°C, dodanie papki ściśle rozdrobnionego proszku trójwodoru glinu do tych osadów, starzenie, staranne odsączenie, staranne przemycie i wysuszenie stałej mieszaniny, prażenie w ciągu 3 godzin w temperaturze 380°C, wytworzenie cylindrycznych tabletek o wysokości 3,6 mm i średnicy 5,4 mm oraz wyprażenie tych tabletek w ciągu 3 godzin w temperaturze 420°C. Redukuje się wodorem w temperaturze 500°C pod ciśnieniem 30 ata. Rentgenowska analiza próbek mieszaniny po wysuszeniu, lecz przed kalcynowaniem, wskazuje, że główną fazę stanowią związki Ni₆Al₂(OH)₁₆CO₃ · 4H₂O i Ni₃MgAl₂(OH)₁₆CO₃ · 4H₂O. Występuje również trójwodor tlenku glinu.

Skład suchego gazu wlotowego i gazu produktowego wraz z parą jest następujący (w procentach objętościowych):

	CO ₂	CO	H ₂	N ₂ +Ar	CH ₄	H ₂ O *
Wlot	24,7	31,1	42,9	1,2	0,1	67,3
Produkt	40,2	14,5	35,5	1,3	8,5	73,3

*) Zawartość pary podano w molach na 100 moli suchego gazu.

Skład produktu odpowiada równowadze w temperaturze wylotowej, to jest 730°C i gaz ten nadaje się do reakcji w drugim wilgotnym stopniu wytwarzania metanu, po odpowiednim oziębieniu.

Próbie wykonano systemem ciągłym. Żywotność katalizatora oznaczono na podstawie pomiaru temperatury w różnych punktach wzdłuż kierunku przepływu gazu w złożu katalizatora. Za miarę aktywności katalizatora przyjęto odległość, przy której temperatura wzrasta do 650°C i rejestrowano ją w ciągu 500 godzin:

Godziny	50	200	300	430	490
Odległość (cm)	3,5	5,5	6,5	7,5	8,2

Katalizator zachowuje swą aktywność przez długi okres czasu i nadaje się do zastosowania przemysłowego. Jednakże po 580 godzinach prowadzenia próby tabletki katalizatora okazały się zbyt słabe do jej kontynuowania.

2. Postępuje się jak w przykładzie I z tym, że katalizator uzyskany po wyprażeniu w temperaturze 380°C mieści się na cząstki przechodzących przez sito BSS 150 (średni wymiar cząstek około 5×10⁵ angstroma) i przed tabletkowaniem miesza się na sucho dodając 20% wagowych suchego proszku trójwodoru glinu alfatlenku glinu. W tym procesie szybkość zmiany temperatury 650°C wynosi 12,5 cm na 1000 godzin. Po upływie 260 godzin wystąpił defekt instalacji, lecz tabletki katalizatora znajdowały się w doskonałym stanie, to jest średnia wytrzymałość pionowego zgniatania wynosiła 67,5–90 kg.

3. Postępuje się jak w przykładzie I z wykorzystaniem katalizatora wytwarzanego w ten sposób, że produkt wyprażania w temperaturze 380°C roz-

Tablica 2

Miejsce	Ciśnienie ata	Temp.*) °C	Skład i szybkość przepływu gazu, w kmolach/godz**)							
			sumary- czny g. wilgotny	sumary- czny g. suchy	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	H ₂ Ar	H ₂ O
Wylot z absorbera siarki 28	30	275	446,7	446,7	38,0	252,3	152,6	0,9	2,9	—
Wlot do stopnia przegrupowania tlenków węgla 31C	30	350	714	268	22,8	151,4	91,6	0,54	1,7	446,0
Wylot ze stopnia przegrupowania tlenków węgla 31C	29	524	714	394,6	149,4	24,8	218,1	0,54	1,7	319,4
połączony surowiec (wlot do apa- ratu 34)	29	480	892,7	573,3	(37,9) 164,6	(6,3) 125,7	(55,3) 279,2	(0,14) 0,9	(0,44) 2,9	(80,9) 319,4
Wylot z pierwszego aparatu do wytwarzania metanu 34	28	748 (300)	818,7	476,7	(28,7) 178,9	(21,9) 74,4	(48,7) 182,6	(0,16) 37,9	(0,5) 2,9	(55,7) 342
Wylot z drugiego aparatu do wy- twarzania metanu 36	27	595 (300)	739,8	376,2	(37,5) 169,9	(15,6) 17	(38,3) 82,1	(7,95) 77,4	(0,6) 2,9	(71,75) 363,6
Wylot z trzeciego aparatu do wy- twarzania metanu 44	26	434	701,1	314,8	193,3	1,2	20,7	(20,6) 96,7	2,9	386,4
Po usunięciu wody (wlot do apa- ratu 52)	26	300	345	314,7	193,3	1,2	20,7	(30,7) 96,6	2,9	30,4
Wylot z suchego aparatu do wy- twarzania metanu 52	25	357	335	295,9	189,2	0,5	1,8	101,6	2,9	39,4
Po usunięciu CO ₂ (wylot z aparatu 54)	25	—	119,6	107,3	0,54 (0,5)	0,5 (0,4)	1,8 (1,7)	101,6 (94,6)	2,9 (2,7)	12,3

*) W nawiasach podano temperaturę, do której oziębia się gaz przed kolejnym stopniem wytwarzania metanu,

**) Liczby podane w nawiasach oznaczają mole na 100 moli suchego gazu.

cięńcza się przed tabletkowaniem dodając 20% wagowych kaolinu (o wymiarze ziarn BSS 350, średni rozmiar cząstek $4,4 \times 10^5$ angstrema). Szybkość przesuwania się punktu temperatury 650°C w tym procesie wynosi 5 cm w ciągu 1000 godzin. Po upływie 900 godzin wystąpił defekt instalacji, lecz tabletki katalizatora znajdowały się w doskonałym stanie, to jest średnia wytrzymałość na pionowe zgniatanie wynosiła 67,5 do 90 kg.

Przykład IV. Drugi stopień wytwarzania metanu

4. Stosuje się katalizator zawierający produkt prażenia opisany w przykładzie I, rozcieńczony na sucho przed tabletkowaniem dodatkiem 25% wagowych kaolinu oraz zredukowany jak to opisano w przykładzie I. Doświadczenie prowadzi się w następujących warunkach: temperatura wlotowa 325°C , temperatura wylotowa 590°C , ciśnienie 30 ata, szybkość objętościowa 10^4 godz. $^{-1}$. Skład suchego gazu wlotowego w procentach objętościowych: CO_2 40,2, CO 14,5, H_2 35,5, CH_4 8,5, $\text{N}_2 + \text{Ar}$ 1,3, oraz 72,3 mola pary na 100 moli suchego gazu. Skład suchego gazu wylotowego w procentach objętościowych: CO_2 53,9, CO 4,3, H_2 20,3, CH_4 19,3, $\text{N}_2 + \text{Ar}$ 1,7 oraz 94,4 mola pary na 100 moli suchego gazu (gaz ten nadaje się do reakcji w trzecim wilgotnym stopniu wytwarzania metanu).

Stabilność katalizatora oznaczano obserwując odległość wzdłuż złoża katalizatora, w której temperatura osiąga 525°C . Stwierdzono, że punkt ten przesuwa się z szybkością poniżej 5 cm w ciągu 1000 godzin. Próbę przerwano (przy tym nie wystąpiły żadne czynniki, które by do tego zmuszały) po 1600 godzinach przy doskonałym stanie katalizatora, którego średnia wytrzymałość na pionowe zgniatanie wynosiła około 90 kg.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania gazu zawierającego metan z surowca węglowego zawierającego siarkę, obejmujący zgazowywanie surowca przy użyciu tlenu i ewentualnie pary z wytworzeniem gazu zawierającego tlenki węgla i wodór, ochładzanie gazu przez pośrednią wymianę ciepła w wymienniku ciepła odpadowego, oddzielanie z ochłodzonego gazu zawieszonych w nim substancji, usuwanie z gazu związków siarki metodą mokrą, ogrzewanie gazu do temperatury co najmniej 200°C na drodze pośredniej wymiany ciepła z gorącego gazu ze stopnia ochładzania, kontaktowanie gazu ze stałym absorbentem siarki w celu całkowitego usunięcia związków siarki, dodawanie pary i ogrzewanie uzyskanej mieszaniny gazowej do temperatury co najmniej 450°C , poddanie gazu pierwszemu stopniowi reakcji wytwarzania metanu nad katalizatorem przy temperaturze wylotowej w zakresie $600\text{--}900^\circ\text{C}$, ochładzanie gazu na drodze pośredniej wymiany ciepła w wymienniku ciepła odpadowego i poddanie go drugiemu stopniowi reakcji wytwarzania metanu nad katalizatorem w temperaturze wylotowej w zakresie $500\text{--}850^\circ\text{C}$, lecz niższej niż temperatura wylotowa w pierwszym stopniu, ochłodzenie i poddanie uzyskanego gazu, po usunięciu lub bez usuwania pary i/lub dwutlenku węgla, co najmniej jednemu dodatkowemu stopniowi reakcji wytwarzania metanu, i usuwanie dwutlen-

ku węgla, jeśli nie był usunięty wcześniej, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator stanowiący produkt termicznego rozkładu i redukcji kompleksowego związku o składzie wyrażonym wzorem

ogólnym $\text{M}_6^{2+} \text{Al}_2\text{OH}_6\text{CO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, w którym M^{2+} oznacza nikiel i/lub kobalt i/lub żelazo, ewentualnie w połączeniu z magnezem.

8. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator, w którym zawartość niklu i/lub kobaltu i/lub żelaza wynosi powyżej 35% w przeliczeniu na równoważnik chemiczny niklu metalicznego w nielotnych składnikach katalizatora w postaci zredukowanej.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator, w którym zawartość aktywnego metalu nie przekracza więcej niż 5% zawartości wynikającej ze stechiometrii kompleksowego związku.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator, który zawiera poniżej 0,3% wagowych związków metali alkalicznych w przeliczeniu na równoważnik K_2O w nielotnym składniku tlenkowej mieszaniny, z której otrzymuje się katalizator po jej zredukowaniu.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że dodatkowe stopnie wytwarzania metanu prowadzi się przy temperaturze gazu wylotowego w zakresie $250\text{--}400^\circ\text{C}$.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do pierwszego stopnia wytwarzania metanu wprowadza się gaz, który zawiera tlenek węgla, wodór w ilości nie wystarczającej do przeprowadzenia tlenku węgla w metan, oraz parę.

7. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że wprowadza się gaz, w którym stosunek pary do pozostałych składników wynosi od 0,4 do 1,2.

8. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że stosuje się gaz poddany uprzednio procesowi przegrupowania tlenku węgla w reakcji z parą.

9. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że jedną trzecią do dwóch trzecich wymaganego gazu poddaje się procesowi przegrupowania tlenku węgla, przy wyjściowym stosunku pary do suchego gazu 1,0 do 2,0, a następnie łączy z resztą gazu nie poddanego obróbce.

10. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator, stanowiący produkt redukcji wyjściowej mieszaniny, w postaci ukształtowanych jednostek, z których każda składa się z mieszaniny cząstek o wymiarach w zakresie 10^2 do 10^7 Angstrema związków niklu i/lub kobaltu i/lub żelaza, glinu i ewentualnie magnezu i/lub produktów termicznego rozkładu takich związków, oraz cząstek nośnika o wymiarach w tym samym zakresie.

11. Sposób według zastrz. 10, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator, w którym nośnikiem jest glinka.

12. Sposób według zastrz. 10, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator, w którym zawartość związków metali alkalicznych wynosi poniżej 1,0% wagowych w przeliczeniu na równoważnik K_2O w nielotnym składniku tlenkowej mieszaniny, z której otrzymuje się katalizator po jej zredukowaniu.

