



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 18.05.79 (P. 215704)

Pierwszeństwo: 26.05.78 Republika Federalna
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 25.02.80

Opis patentowy opublikowano: 20.01.1984

Int. Cl.⁸

C01B 3/14

CZYTELNIA

Urzedu Patentowego
Pat. 117 801

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Ruhrchemie Aktiengesellschaft, Oberhausen (Re-
publika Federalna Niemiec)

**Sposób i urządzenie do otrzymywania mieszaniny gazów,
zawierających wodór i tlenek węgla
przez endotermiczne częściowe utlenianie organicznych związków**

1

Wynalazek dotyczy sposobu otrzymywania mieszaniny gazów zawierających wodór i tlenek węgla przez endotermiczne częściowe utlenianie organicznych związków za pomocą pary wodnej i/lub dwutlenku węgla w temperaturze około 900 do 1500°C i ciśnieniu do 200 x 10⁵ kPa. Wynalazek dotyczy również urządzenia do otrzymywania mieszaniny gazów zawierających wodór i tlenek węgla.

Rozpad endotermiczny organicznych związków, zwłaszcza węglowodoru na tlenek węgla i wodór w obecności wody i/lub dwutlenku węgla, przebiegający termicznie lub katalitycznie, jest znaną reakcją, którą przeprowadza się technicznie według różnorodnych sposobów. Może to odbywać się w piecu rurowym, przy czym potrzebne ciepło reakcji jest oddawane przez przenoszenie ciepła, poprzez ściany rur lub za pomocą medium, zewnętrznie ogrzewającego stały nośnik ciepła, np. drobnoziarnisty materiał stały, który jest wprowadzony w postaci złoża fluidalnego.

Wszystkie te procesy wymagają jednak technicznie nakładczych sposobów i posiadają względnie nieznaczną sprawność cieplną. Przy autotermicznym rozpadzie organicznych związków potrzebna energia cieplna jest wytwarzana przez częściowe spalanie samego organicznego materiału. Także ten sposób pracy wymaga przygotowania znacznych środków oraz użycia tlenu.

Zgazowanie materiałów wyjściowych zawiera-

2

jących węgiel może następować według różnych sposobów znanych specjalistom. Do nich są przynależne wszystkie odmiany zgazowania węgla, zwłaszcza te, w których używa się węgla w postaci pyłu. Zestawienie przedstawionych sposobów jest podane w książce I. Falbe „Chemierohstoffe aus Kohle”, Thieme-Verlag, Stuttgart, 1977. Jako drobnoziarniste lub w postaci pyłu stałe paliwo jest korzystny przede wszystkim węgiel, ponieważ nowoczesne, zmechanizowane sposoby wydobywania węgla powodują wzrost ilości węgla w postaci pyłu, węgiel ten jest dobrze dozowalny i przede wszystkim dobrze przenoszalny w zawiesinie z ciekłymi materiałami. Do tego dochodzi, że pył węglowy prawie każdej jakości może być przeprowadzony między innymi niezależnie od jego skłonności do spiekania i jego zawartości popiołu w gaz syntetyzowy.

Jako typowy przykład procesu zgazowania węgla przy użyciu drobnoziarnistego węgla jest opisany sposób Texaco. Węgiel rozdrabniany w młynie miele się do uziarnienia poniżej 0,1 mm i doprowadza do zbiornika z zawiesziną. Po doprowadzeniu wody świeżej i obieguowej rozrabia się w nim papkę, o stężeniu materiału stałego pomiędzy 33 a 60% węgla. Zawiesina węgla jest przenoszona pod ciśnieniem przez pompę i doprowadzana do palnika w głowicy reaktora zgazowującego.

Zawiesina woda-węgiel jest zgazowywana w obecności tlenu, przy temperaturach reakcji po-

nad 1400°C. Przestrzeń reaktora jest zaopatrzona w ogniotrwałą wymurówkę. Chłodzenie płaszcza reaktora nie jest potrzebne, jedynie palnik jest chłodzony wodą. Ciekły popiół przy wysokich temperaturach dociera z gazem do komory rozdzielającej, wpada do odbieralnika z wodą, który jest w zwykły sposób złączony z tą komorą i granulowany tutaj do drobnoziarnistego żużla, który jest odciągany przez układ śluz. Gorący gaz surowy przepływa do układu ogrzewania i ochładza się do temperatury około 200°C. Pozostające przy tym wolne ciepło służy do wytwarzania pary.

W chłodnicy płuczkowej gaz surowy jest dalej ochładzany przez spryskanie wodą i oczyszczany z drobnych cząsteczek węgla i popiołu. Woda płuczka jest z grubsza oczyszczana w zagęszczaczu i doprowadzana ponownie do obiegu chłodnicy płuczkowej, a zgęszczona zawiesina przepływa przez pompę do zbiornika zawiesziny. Z powodu wysokiej temperatury zgazowania wytworzony gaz syntezowy zawiera tylko nieznaczne ilości smolistych części składowych tak, że nie wymaga żadnych dodatkowych operacji oczyszczania. Podwyższone ciśnienie, wysoka temperatura i drobnoziarnistość węgla powoduje oprócz tego wysoki stopień przemiany i w odniesieniu do jednostki objętości przestrzeni zgazowania, wysoką wydajność zgazowania.

W większości instalacji, w których wymienia się gaz syntezowy na produkty pochodne jak: amoniak, związki okso, metanol, produkty syntezy Tropsch-Fischer lub uwodornienie węgla i pracuje pod ciśnieniem, zaoszczędza się przy zgazowaniu pod ciśnieniem paliw zawierających węgiel, tworzących popiół, znaczną część nakładu na sprzężanie. Wobec znanych sposobów zgazowania węgla, w których używa się kawałki węgla lub pracuje pod normalnym ciśnieniem, ze zgazowania ciśnieniowego drobnoziarnistego węgla wynika dzięki temu znaczne obniżenie kosztów wytwarzania gazu syntezowego.

Warunkiem dla technicznej, ekonomicznej pracy układów zgazowania ciśnieniowego o wysokiej sprawności cieplnej dla paliw zawierających węgiel, tworzących popiół, jest szybkie ochłodzenie i oddzielenie mieszaniny z gazu syntezowego, który opuszcza reaktor z temperaturą 1100 do 1300°C i wprowadzenie jeszcze lotnych, ciekłych kropli popiołu, poniżej dolnej granicy jego punktu topnienia dla oddzielenia popiołu i uwolnienia w ten sposób gazu syntezowego z drobnoziarnistego popiołu. Oddzielenie popiołu następuje w znany sposób na przykład przez pęcznienie, zanurzenie, przeprowadzenie całego strumienia gazu przez kąpiel wodną lub chłodzenie w zimnym gazie obiegowym. Niekorzystne w tych sposobach oczyszczania są większe lub mniejsze straty entalpii wytwarzanego gazu syntezowego (straty entropowe) i dzięki temu zmniejszenie sprawności cieplnej całego procesu.

Zadaniem leżącym u podstaw wynalazku jest w ten sposób przeprowadzenie endotermicznego krakowania związków węgla w technicznie uproszczonych warunkach i w ekonomicznie ulepszo-

nej postaci, że rozpad związków węgla następuje w optymalnej zależności od ciepła i materiału za pomocą procesów, które służą do wytwarzania gazu syntezowego z paliw zawierających węgiel, tworzących popiół.

Według wynalazku sposób jest scharakteryzowany tym, że częściowe utlenianie związków organicznych na tlenek węgla i wodór przeprowadza się w połączeniu ze zgazowaniem paliw, tworzących popiół i zawierających węgiel za pomocą tlenu ewentualnie mieszanin gazów zawierających tlen, w obecności pary wodnej, w temperaturach od około 900° do około 1600°C (każdorazowo powyżej punktu topnienia popiołu bezciśnieniowo, ewentualnie pod ciśnieniem do 200×10^2 kPa, przy czym nagrzewanie związków organicznych i pary wodnej i/lub dwutlenku węgla do temperatury reakcji odbywa się przez produkty zgazowania, tlenek węgla i wodór, które opuszczają reaktor z temperaturą od 1100°C do 1500°C, a jako związki organiczne stosuje się produkty odpadkowe i uboczne syntez chemicznych.

Jako paliwa tworzące popiół i zawierające węgiel, które można używać w sposobie według wynalazku, wchodzi w rachubę drobnoziarnisty węgiel, zwłaszcza węgiel kamienny, brunatny, stałe i ciekłe pozostałości zawierające węgiel, np. pozostałości, które pozostają przy uwodornieniu węgla oraz sadza z procesów zgazowania olejów.

Za pomocą sposobu według wynalazku jest możliwe zgazowanie stałych lub ciekłych paliw, korzystnie pod ciśnieniem, przeprowadzane przy optymalnym wykorzystaniu ciepła w układzie ciepła odlotowego i wykorzystanie możliwie najwyższych spadków temperatur, bez doprowadzenia ich do odkładania lub narastania w urządzeniach, które są przyłączone do reaktora zgazowującego. Endotermiczna wymiana związków organicznych lub mieszanin związków prowadzi do ochłodzenia gazu syntezowego i zawartego w nim ciekłego i lotnego popiołu. Dzięki temu punkt topnienia popiołu znacznie obniża się i osiąga się oddzielenie stałych cząsteczek popiołu. Poza tym sposób według wynalazku prowadzi do podwyższenia wydajności gazu syntezowego, ponieważ przy endotermicznej reakcji związków organicznych za pomocą wody lub dwutlenku węgla, tworzy się tlenek węgla i wodór.

Korzystnie zgazowanie przeprowadza się w temperaturze 1100 do 1500°C i ciśnieniu $5 \cdot 10^2$ kPa do $100 \cdot 10^2$ kPa.

Endotermiczne częściowe utlenianie organicznych związków według wynalazku odbywa się w strefie mieszania i rozdzielania w urządzeniu do zgazowania korzystnie endotermiczne rozczepialne związki podgrzewa się, przed wlotem do strefy mieszania i rozdzielania, razem z parą wodną i/lub dwutlenkiem węgla.

Celowo według wynalazku jako związki organiczne stosuje się nasycone i/lub nienasycone węglowodory o 1 do 3 atomach węgla.

A więc jako związki organiczne, które są przemieniane przez endotermiczne częściowe utlenianie za pomocą pary wodnej lub dwutlenku wę-

gla, na tlenek węgla i wodór wchodzą, zwłaszcza w rachubę węglowodory i związki zawierające tlen. Przykładami takimi są: metan, etan, etylen, propan, propylen, butan, metanol, etanol, propanol, formaldehyd, etanol, propanol, butanol, aceton, metyloetyloketon, dwuetyloketon, butyren, etylopropyloketon, eter metylowy, eter metyloetylowy, eter etylowy, eter propylowy kwasu mrówkowego, eter butylo-propylowy kwasu mrówkowego, kwas mrówkowy, kwas octowy, kwas propiowy, fenole (aromatyczne związki hydroksolowe) każdego rodzaju. one są używane do reakcji same lub w postaci ich mieszanin o dowolnym składzie jakościowym i ilościowym. To wyliczenie wykazuje, że endotermiczny rozkład jest odpowiedni zwłaszcza dla produktów ubocznych takich syntez, które pochodzą z gazu syntezowego jako materiału wyjściowego. W ten sposób uzyskano jako produkty uboczne np. niższe węglowodory lub związki zawierające tlen przy syntezie Fischer-Tropsch. Eter i inne związki zawierające tlen tworzą się podczas syntezy metanolu, rozgałęzione aldehydy i węglowodory powstają jako produkty uboczne syntezy okso olefin.

Rozpatrując jako przykład proces Fischer-Tropsch, składający się z wytwarzania gazu syntezowego, właściwej syntezy Fischer-Tropsch i przeróbki produktów to można znacznie w nim polepszyć, prowadzeniem sposobu według wynalazku, wydajność produktów wartościowych i sprawność cieplną, gdy nie pożądane, łatwo wrzące produkty uboczne syntezy, np. metan oraz węglowodór C_2 i część C_3 , razem z wodą i/lub dwutlenkiem węgla zawraca się do strefy mieszania i oddzielenia w urządzeniu do zgazowania i tam przemienia w reakcji endotermicznej na tlenek węgla i wodór. Jeżeli sprawność cieplna związku zgazowanego węgla, syntezy i wytwarzanie produktu gotowego, łącznie z pokryciem zapotrzebowania energii, wynosi przy konwencjonalnym sposobie pracy tzn. bez zawracania produktów ubocznych syntezy Fischer-Tropsch, w przybliżeniu 44%, to osiągnięta sprawność cieplna sposobem według wynalazku z zawracaniem produktów ubocznych wynosi około 52%.

Podobne znaczenie dla zawierających tlen produktów ubocznych syntezy Fischer-Tropsch mają zwłaszcza aldehydy i alkohole o nieznacznej ilości atomów węgla.

Rozpad, przykładowo wspomnianych, przeważnie nieużytecznych produktów ubocznych na tlenek węgla i wodór podwyższa, przez zastosowanie zawartości ciepła gazu syntezowego, opuszczającego reaktor do zgazowania, który może mieć temperaturę aż do $1500^{\circ}C$, do endotermicznego krakowania związków zawierających węgiel, które przebiega z wystarczającą szybkością jeszcze w temperaturze około $900^{\circ}C$, podnosi nie tylko wydajność produktów wartościowych, lecz ułatwia znacznie także prowadzenie sposobu.

Zaletą tego chłodzenia „in situ”, przy jednoczesnym podwyższeniu wydajności może być tak duża, że np. w przypadku syntezy Fischer-Tropsch część tlenu węgla gazu surowego jest przemie-

niana w metan, który jest łatwo oddzielany od azotu i z powrotem do stopnia zgazowania.

Podobne korzystne wyniki są osiągnięte przy wszystkich syntezach z tlenkiem węgla lub gazem syntezowym jako materiałem wyjściowym lub przy procesach uwodornienia. Znaczenie wynalazku nie wyczerpuje się do kombinacji wytwarzania gazu syntezowego i syntezy Fischer-Tropsch. Ono obejmuje w jednakowy sposób kombinacje wytwarzania gazu z syntezą metanolu, syntezy okso lub innych procesów, które polegają na zastosowaniu tlenu węgla lub tlenu węgla i wodoru.

To samo dotyczy procesów uwodorniania ciśnieniowego węgla, gdy wodór używany do uwodornienia jest wytwarzany przez częściowe utlenianie paliwa, zwłaszcza węgla lub frakcji węglowodorów, zawierających części stałe wysokowrzące, które wytwarza się przy uwodornianiu węgla. Również korzystne może być, przy procesach uwodorniania lub przy stopniach przeróbki procesów uwodorniania, zwracania z powrotem do cieplnego rozkładu odpadkowych niższych węglowodorów lub fenoli.

Szczególnie godne wspomnienia jest to, że sposób według wynalazku pozwala nie tylko wykorzystać produkty uboczne chemicznych syntez następczych, ale umożliwia także zastosowanie dwutlenku węgla, przymusowego otrzymywanego przy autotermicznym zgazowaniu paliw.

Endotermiczny rozpad związków organicznych następuje aż do dolnej temperatury około $900^{\circ}C$. Stosownie do tego przygotowuje się ilość związków organicznych i dzięki temu także ilości wody i/lub dwutlenku węgla, według temperatury w której gaz syntezowy opuszcza reaktor.

Urządzenie według wynalazku charakteryzuje się tym, że stanowi go reaktor do zgazowania z przyłączoną komorą mieszania i rozdzielania, zawierającą kąpiel wodną, do której jest przyłączona śluza, dla usuwanego popiołu oraz kocioł konwekcyjny. Takie urządzenie zawierające znane w sobie części składowe umożliwia przeprowadzenie częściowego utleniania w prosty, ekonomiczny sposób.

Schemat urządzenia odpowiedniego do przeprowadzenia sposobu według wynalazku przedstawiony na rysunku.

Urządzenie według wynalazku składa się z reaktora do zgazowania 1, do którego jest przyłączona komora mieszająca i rozdzielająca 2, do której doprowadza się przez przewód 3 endotermicznie rozczepialne związki organiczne. W celu uiknięcia wydzielania się sadzy, do urządzenia zasilającego doprowadza się wraz z endotermicznie rozczepialnymi związkami organicznymi parę wodną i/lub dwutlenek węgla. Szczególnie jest celowe podgrzewanie, przed wlotem do komory mieszania i rozdzielania 2, endotermicznie rozczepialnych związków organicznych razem z parą wodną i/lub dwutlenkiem węgla. Na podstawie zużycia ciepła w komorze mieszającej i rozdzielającej 2 krople ciekłego, lotnego żużla, istniejące w gazie syntezowym przeprowadza się w stały ziarnisty żużel, który wydziela się na

kąpli wodnej 4. Popiół wtedy jest ściągany za pomocą śluzy 5. Do konwencjonalnego kotła konwekcyjnego 6, który jest połączony z komorą mieszania i rozdzielania 2, dociera wtedy jeszcze gorący gaz syntezowy, który prawie jest wolny od cząstek popiołu. Dzięki temu jest zapewnione, że w kotle konwekcyjnym 6 nie występuje obłożenie, które zmniejsza przejście ciepła lub nie występuje erozja.

Wielkość wzrostu sprawności cieplnej i wydajności produktów wartościowych w instalacji składającej się z jednostki do zgazowania i syntezy następczej, zależy od każdorazowych stosunków zwłaszcza warunków reakcji, produktów syntezy i jakości instalacji odzyskujących ciepło i materiały.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania mieszaniny gazów, zawierających wodór i tlenek węgla przez endotermiczne częściowe utlenianie organicznych związków za pomocą pary wodnej i/lub dwutlenku węgla, w temperaturze około 900 do 1600°C i ciśnieniu do 200×10^2 kPa, **znamienny tym**, że częściowe utlenianie związków organicznych na tlenek węgla i wodór, przeprowadza się w połączeniu ze zgazowaniem, paliw tworzących popiół i zawierających węgiel, tworzących za pomocą tlenu, ewentualnie mieszanin gazów zawierających tlen, w obecności pary wodnej, w temperaturze od około 900° do 1600°C, każdorazowo powyżej punktu topnienia popiołu, bezciśnieniowo, ewentualnie pod ciśnieniem do 200×10^2 kPa przy czym nagrzewanie związków organicznych i pary wodnej i/lub dwutlenku węgla do temperatury reakcji odbywa się przez produkty zgazowania, tlenek węgla i wodór, które

re opuszczają reaktor z temperaturą od 1100 do 1500°C, a jako związki organiczne stosuje się produkty odpadowe i uboczne syntez chemicznych.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że przy zgazowaniu jako paliwo tworzące popiół i zawierające węgiel stosuje się drobnoziarnisty węgiel.

3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, **znamienny tym**, że zgazowanie przeprowadza się w temperaturze 1100 do 1500°C i ciśnieniu 5×10^2 kPa do 100×10^2 kPa.

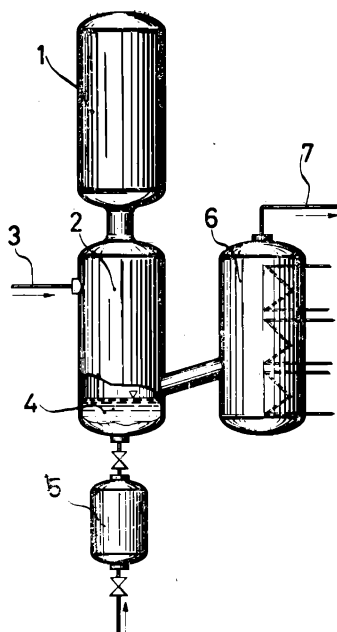
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że endotermiczne częściowe utlenianie organicznych związków odbywa się w strefie mieszania i rozdzielania w urządzeniu do zgazowania.

5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że endotermiczne rozczepialne związki podgrzewa się, przed wlotem do strefy mieszania i rozdzielania, razem z parą wodną i/lub dwutlenkiem węgla.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako związki organiczne stosuje się nasycone i/lub nienasycone węglowodory o 1 do 3 atomach węgla.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako związki organiczne stosuje się produkty syntezy Fischer-Tropsch, syntezy metanolu lub okso.

8. Urządzenie do otrzymywania mieszaniny gazów zawierających wodór i tlenek węgla przez endotermiczne częściowe utlenianie związków organicznych, **znamienny tym**, że stanowi go reaktor do zgazowania (1), z przyłączoną komorą mieszania i rozdzielania (2), zawierającą kąpiel wodną (4), do której jest przyłączona śluza (5) dla usuwanego popiołu oraz kocioł konwekcyjny (6).



PZGraf. Koszalin A-616 100 A-4