

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

99663

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

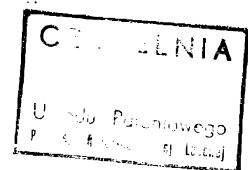
Int. Cl.² C10J 3/16

Zgłoszono: 17.07.76 (P. 191254)

Pierwszeństwo: 18.07.75 Republika
Federalna
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 09.05.77

Opis patentowy opublikowano: 29.11.1980



Twórca wynalazku: Gerhard Baron, Herbert Bierbach, Carl Hafke, Günter Pockrandt
Uprawniony z patentu : Metallgesellschaft Aktiengesellschaft, Frankfurt;
Ruhrgas Aktiengesellschaft,
Essen (Republika Federalna Niemiec)

Sposób wytwarzania gazów syntezowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania gazów syntezowych, zawierających głównie tlenek węgla i wodór, przez zgazowanie stałych paliw, zwłaszcza węgla, pod ciśnieniem $50-150 \cdot 10^5$ Pa, przy użyciu gazu zawierającego wolny tlen i pary wodnej oraz ewentualnie innych czynników zgazowujących, na surowy gaz o temperaturze $350-700^\circ\text{C}$ zawierający parę wodną. Gazy syntezowe mogą być np. produktem wyjściowym do syntezy metanolu, amoniaku, w syntezie okso lub w syntezie paliw metodą Fishera-Tropscha. Wychodzi się przy tym ze znanego sposobu zgazowania węgla kamiennego, również węgla brunatnego. Do wytwarzania gazu surowego, który w sposób ekonomiczny można przerabiać na gaz syntezowy, szczególnie przydatne jest zgazowanie ciśnieniowe węgla przy użyciu tlenu i/lub powietrza, oraz pary wodnej i ewentualnie również dwutlenku węgla, jako dodatkowych czynników zgazowujących.

W przypadku ciśnieniowej metody zgazowania węgla, stosuje się ciśnienie $5-150 \cdot 10^5$ Pa, przeważnie $10-80 \cdot 10^5$ Pa, uzyskując zawierający parę wodną surowy gaz o temperaturze $350-700^\circ\text{C}$. Zgazowanie węgla metodą ciśnieniową jest znane z licznych doniesień patentowych, jak np. opisów patentowych St. Zjedn. Am. nr nr 3540867 i 3854895 lub opisu wyłożeniowego RFN nr 2201278.

Przy ciśnieniowym zgazowaniu węgla stosuje się zwykle zasadę przeciwprądu, tzn. zgazowywane paliwo oraz czynnik zgazowujący wprowadza się do przestrzeni reakcyjnej z przeciwnych kierunków, gdzie poruszają się w przeciwprądzie względem siebie. Sposób ten okazał się korzystny, ponieważ ciepło wytworzonych gazów może być racjonalnie wykorzystane do ogrzania paliwa do temperatury reakcji. Przy przejściu przez reaktor lub generator gazu, paliwo przechodzi przez szereg stref. Najpierw zostaje ono wysuszone, a następnie odgazowane w strefie wylewania, zanim dostanie się do strefy zgazowania, w której zachodzi większość reakcji endotermicznych. Wreszcie w strefie spalania, resztki paliwa przereagowują niemal całkowicie z wolnym tlenem, dając przy tym niepalną pozostałość składników mineralnych w formie popiołu. Popiół ten oddaje swoje ciepło wpływającemu do reaktora czynnikowi zgazowującemu, co jest dużą zaletą z punktu widzenia ekonomicznego. Doświadczenia wykazały, że korzystne jest takie dozowanie czynnika zgazowującego aby maksymalne temperatury spalania w reaktorze leżały poniżej temperatury topnienia popiołu.

Surowy gaz ze zgazowania węgla zawiera obok pary wodnej przede wszystkim wodór i tlenki węgla, jak również metan. Szereg innych substancji występuje w mniejszych ilościach, jak kondensujące węglowodory, zwłaszcza smoły o różnych temperaturach. Substancje te traktuje się często jako cenne węglopochodne, jednakże obecność ich nie zawsze jest pożądana. Jeśli nie wykorzystuje się ich bezpośrednio do wytwarzania energii, trzeba je kierować do strefy dalszej przeróbki uszlachetniającej, np. uwodornienia. Dalsza ich przeróbka jest często z tego względu problematyczna, ponieważ w procesie zgazowania występują one w niedostatecznej ilości, aby ich wykorzystanie było opłacalne. Ponadto są one niepożądane również z tego względu, że przy dalszej przeróbce gazu surowego wydzielają się razem z wodnym kondensatem składników gazu. Oczyszczanie takiego kondensatu, zawierającego nie tylko węglowodory lecz również między innymi fenole, kwasy tłuszczowe i amoniak, związane jest z nadmiernym nakładem kosztów.

Celem niniejszego wynalazku jest uproszczenie i obniżenie kosztów procesu wytwarzania gazu surowego i jego przerobu na gaz syntezowy. Efekt ten osiąga się w ten sposób, że w dodatkowo podłączonym reaktorze, surowy gaz zawierający parę wodną, konwertuje się pod ciśnieniem $5-150 \cdot 10^5$ Pa z gazami zawierającymi wolny tlen, otrzymując gaz pośredni, opuszczający reaktor w temperaturze $800-1400^\circ\text{C}$, gaz ten chłodzi się i oczyszcza od związków siarkowych. Przy konwersji gazu surowego na gaz pośredni, zawarte w gazie surowym węglowodory, jak również przeszkadzające fenole, kwasy tłuszczowe i amoniak, zostają w wyniku zgazowania względnie rozpadu przekształcone przede wszystkim w wodór i tlenki węgla. Wydzielanie ich z gazu surowego jest więc zbyteczne. Korzystne jest prowadzenie konwersji gazu pośredniego przy takim samym ciśnieniu jak w reaktorze do ciśnieniowego zgazowania węgla.

Paliwa w postaci pyłu, zwłaszcza pył węglowy lub ciekłe węglowodory, zwłaszcza smoła i/lub olej smołowy, można korzystnie zgazowywać przy użyciu tlenu przed lub w reaktorze do wytwarzania gazu pośredniego i produkty zgazowania dodawać do procesu wytwarzania gazu pośredniego. Tego rodzaju termicznemu zgazowaniu przy użyciu tlenu można poddawać również gazy odlotowe i odpadowe produkty uboczne z innych procesów. Przy wytwarzaniu gazu pośredniego, można stosować również dwutlenek węgla jako czynnik zgazowujący.

Termiczne zgazowanie paliw w postaci pyłu, ciekłych węglowodorów gazów odlotowych lub produktów ubocznych przy użyciu tlenu powoduje, że temperatury reakcji wynoszą $900-1400^\circ\text{C}$. Powstają przy tym głównie wodór i tlenek węgla, które następnie w reaktorze do wytwarzania gazu pośredniego oddają swoje ciepło przebiegającym tam reakcjom endotermicznym. Termiczne zgazowanie można prowadzić również w oddzielnym reaktorze lub reaktorze gazu pośredniego.

W procesie termicznego zgazowania paliw w postaci pyłu, stosuje się uziarnienie $0-2$ mm, zwłaszcza $0,03-0,3$ mm. Przy termicznym zgazowaniu ciekłych węglowodorów, paliwa te najpierw odparowuje się lub drobno rozpyla. Gazy odlotowe, zawierające palne składniki, można stosować jako środki rozpylające do rozpylania ciekłych węglowodorów lub paliw w postaci pyłu.

Reaktor do wytwarzania gazu pośredniego może być zbudowany w różny sposób. Korzystnie jest przy tym, jeśli surowce wyjściowe w postaci pyłu lub gazu podlegają w reaktorze siłom odśrodkowym lub znajdują się w warunkach przepływu burzliwego. Można to osiągnąć np. w ten sposób, że reaktor posiada wbudowane przegrody lub zawiera warstwę wypełnienia o uziarnieniu $3-80$ mm zwłaszcza $5-30$ mm. Wypełnienie takie może stanowić obojętny, termicznie trwały materiał, służący przede wszystkim do wzburzania ruchu cząstek gazu lub pyłu.

Inne, możliwe rozwiązanie sposobu według wynalazku polega na tym, że reaktor do wytwarzania gazu pośredniego zawiera substancje o działaniu katalitycznym, jak np. nikiel, kobalt, chrom lub ich tlenki lub siarczki. Substancje te dobiera się spośród znanych katalizatorów w ten sposób, aby w reaktorze do wytwarzania gazu pośredniego przyspieszały one rozkład gazów i par na wodór i tlenki węgla, zapobiegając przy tym tworzeniu sadzy. Jako nośniki dla katalizatorów można stosować tlenek glinowy, tlenek magnezowy lub mieszaniny tych substancji, jak również krzemiany glinu i/lub magnezu. Nośnikiem katalizatora mogą być również spinele glinowe lub magnezowe.

W reaktorze do wytwarzania gazu pośredniego, aby zwiększyć prawdopodobieństwo reakcji, wypełnienie może znajdować się na ruchomym ruszcie. Może ono posiadać również postać złoża fluidalnego.

Ponieważ reakcje rozpadu zachodzące w reaktorze gazu pośredniego mają przebieg endotermiczny, konieczne jest zapewnienie masie reakcyjnej dostatecznej ilości energii. Można to osiągnąć w ten sposób, że usuwa się z niego regularnie wypełnienie, uwalnia od palnych pozostałości i w podwyższonej już temperaturze wprowadza ponownie do reaktora. Można również, przynajmniej część energii niezbędnej do reakcji, pokrywać przez zastosowanie ogrzewania prądami elektrycznymi o wysokiej częstotliwości lub zastosowanie elektrycznego ogrzewania oporowego. Jednakże większość zapotrzebowania energii pokrywa wprowadzany tlen, drogą częściowego utleniania.

Istotę sposobu według wynalazku wyjaśnia bliżej, uproszczony schemat procesu.

W reaktorze do wytwarzania gazu 1 zgazowuje się węgiel doprowadzany przewodem 2, np. węgiel kamienny lub węgiel brunatny. Czynniki zgazowujące, parę wodną i tlen, wprowadza się przewodami 3 i 4, w dolnej części reaktora 1. Jeśli ma być wytwarzany gaz do syntezy amoniaku, jako czynniki zgazowujące stosuje się, przynajmniej częściowo powietrze. Popiół powstający w procesie zgazowania usuwa się przewodem 5. Znany w zasadzie proces zgazowania w reaktorze 1 zachodzi pod zwiększonym ciśnieniem $5-150 \cdot 10^5$ Pa, zwłaszcza $10-80 \cdot 10^5$ Pa. Jako dodatkowy czynnik zgazowujący, można przewodem 3 lub 4 wprowadzać do reaktora 1 jeszcze dwutlenek węgla.

Wytworzony w procesie zgazowania surowy gaz zawierający parę wodną opuszcza reaktor 1 przewodem 7 w temperaturze $350-700^\circ\text{C}$. Jeśli to jest konieczne, gaz ten można kierować przez cyklon w celu wstępnego oddzielenia pyłu. Na rysunku nie uwzględniono jednak tej możliwości. Surowy gaz, bez istotnej zmiany jego ciśnienia, kieruje się przewodem 7 do drugiego reaktora 8 w celu dalszego zgazowania. W podanym dla przykładu schemacie, ciśnienia panujące w reaktorach 1 i 8 są jednakowe.

Na szczycie 8a reaktora 8 wprowadza się przewodem 9 pył węglowy, a przewodem 10 tlen, które reagują tam ze sobą z wytworzeniem wysokich temperatur $900-1400^\circ\text{C}$. Produkty reakcji, łącznie z gazem surowym z przewodu 7, przepływają następnie przez warstwę wypełnienia 11 z materiałem obojętnego, np. tlenku glinowego. Wypełnienie posiada uziarnienie w zakresie $0-2$ mm, zwłaszcza $0,03-0,3$ mm i jest umieszczone na ruszcie 12.

Warstwa 11 służy głównie do intensywnego wzbudzania przepływającego przez nią strumienia, przez co zwiększa się prawdopodobieństwo reakcji między składnikami strumienia. Możliwe jest również utworzenie tej warstwy z materiału o własnościach katalitycznych, aby jeszcze bardziej wzmoczyć reakcje zgazowania zachodzące w reaktorze 8. W wyniku reakcji zgazowania, stałe paliwa i węglowodory, jak również między innymi fenole, kwasy tłuszczowe i amoniak, przereagowują z tlenem i parą wodną z utworzeniem wodoru, tlenków węgla i metanu. Te reakcje zgazowania i rozpadu przebiegają endotermicznie.

Proces konwersji w reaktorze 8 jest tak ustawiony, że wytworzony tam gaz pośredni opuszcza reaktor w temperaturze $800-1400^\circ\text{C}$. Przewodem 13 przepływa on do skrubera 14, a następnie kierowany jest do procesu odsiarczania 15. Jeśli to jest konieczne, część odsiarczonego gazu można skierować przez zaznaczone linią przerywaną odgałęzienie 17a, poprowadzić przez konwersję 16 i ponownie zmieszać ze strumieniem głównym w przewodzie 17. W procesie konwersji 16, mieszanina tlenku węgla i pary wodnej zostaje w znany sposób, jak podaje np. opis patentowy St. Zjedn. Am. nr 3069250, przekształcona katalitycznie w mieszaninę dwutlenku węgla i wodoru, w celu podwyższenia zawartości wodoru w gazie.

Proces odsiarczania 15 można prowadzić również znany sposóbem. Można stosować w tym celu np. metodę Rectisol, w której zanieczyszczenia gazu, przede wszystkim związki siarkowe i dwutlenek węgla wmywa się za pomocą środków myjących, jak np. metanol w temperaturze poniżej 0°C . Tego typu sposoby mycia podano w opisach patentowych St. Zjedn. Am. nr 2863527, 3531917 i 3710546. Odsiarczony i ewentualnie częściowo skonwertowany gaz oczyszcza się następnie w płuczce 18 od dwutlenku węgla, w stopniu niezbędnym z punktu widzenia wymagań dalszej syntezy, do której gaz odprowadza się przewodem 19.

P r z y k ł a d I. Do generatora gazu o średnim przekroju 2,6 m, pracującym pod ciśnieniem $20 \cdot 10^5$ Pa wprowadza się węgiel w ilości 15 ton na godzinę. Węgiel ten posiada następujący skład w przeliczeniu na suchą i bezpopiołową substancję:

	Analiza techniczna	Analiza elementarna czystego węgla
Wilgoć	251,9 kg/t	C 762,6 kg/t
Popiół	298,5 kg/t	H 55,5 kg/t
Smoła	143,0 kg/t	O 157,4 kg/t
Woda wytłевна	80,3 kg/t	N 13,2 kg/t
Fenole	8,0 kg/t	S 10,7 kg/t
Kwasy tłuszczowe	1,8 kg/t	Cl 0,3 kg/t
Dolna wartość opałowa	29488,2 kJ/kg	

Jako czynniki zgazowujące, wprowadza się do generatora gazu tlen w ilości 257 m^3 na 1 tonę węgla, oraz

dodatkowo 5,5 kg pary wodnej na 1 m³ tlenu. Wytworzony z tego surowy gaz w ilości 1913 m³ na godzinę w przeliczeniu na gaz osuszony, posiada następujący skład:

CO ₂	28,2% obj.
H ₂ S	0,4% obj.
C ₂ H ₄	0,4% obj.
CO	20,1% obj.
H ₂	38,9% obj.
CH ₄	1,1% obj.
C ₂ H ₆	0,6% obj.
N ₂ + Ar	0,3% obj.

Gaz ten zawiera oprócz tego jeszcze 0,5 m³ pary wodnej na 1 m³ suchego gazu. Temperatura wychodzącego surowego gazu wynosi 600°C.

W przypadku ochłodzenia surowego gazu do temperatury 25°C otrzymano by następujące produkty uboczne w przeliczeniu na 1 tonę suchego i bezpopiołowego węgla:

Smoła	59 kg
Olej	32 kg
Benzyna	16 kg
NH ₃	13,6 kg
Fenole	8 kg
Kwasy tłuszczowe	1,8 kg

W reaktorze do dalszego zgazowania 8, surowy gaz bez ochłodzenia poddaje się konwersji z tlenem i parą wodną, stosując 0,15 m³ tlenu i 0,4 kg pary wodnej na 1 m³ gazu surowego. Reaktor jest wypełniony do około połowy kulkami z tlenku glinowego o średnim przekroju 30 mm. Przekrój przestrzeni reakcyjnej wynosi 2 m, a wysokość warstwy wypełnienia kulkami z tlenku glinu 4 m.

W trakcie procesu konwersji w reaktorze 8, temperatury w strefie wprowadzenia tlenu osiągają 1300°C. Gaz opuszczający reaktor posiada temperaturę 900°C i następujący skład:

CO ₂	25,7% obj.
H ₂ S	0,2% obj.
CO	23,8% obj.
H ₂	49,3% obj.
CH ₄	0,4% obj.
N ₂ + Ar	0,6% obj.

Otrzymany gaz pośredni jest wolny od kondensujących węglowodorów i nie zawiera już wolnego tlenu. W skruberze gaz chłodzi się do 40°C, a następnie poddaje odsiarczaniu w ciekłym metanolu o temperaturze -25°C. Zostaje tu usunięta również około połowa zawartego w gazie dwutlenku węgla. Po ponownym ogrzaniu do 350°C, gaz poddaje się konwersji na katalizatorze składającym się z tlenków żelaza. Po odmyciu dwutlenku węgla w gorącej kąpeli z węglanem potasowym lub również kąpeli z użyciem monoetanoloaminy lub metanolu, usunięciu resztek tlenku węgla i metanu w płuczkach z ciekłym azotem i doprowadzeniu niezbędnej ilości azotu, gaz syntezowy do syntezy amoniaku posiada następujący skład:

H ₂	75,5% obj.
N ₂ + Ar	24,5% obj.

P r z y k ł a d II. Do gazu surowego wytworzonego zgodnie z przykładem I, dodaje się 0,25 m³ tlenu i 0,4 kg pary wodnej na 1 m³ tego gazu, oraz 300 kg pyłu węglowego o uziarnieniu 0,03–0,3 mm na 1 tonę paliwa w kawałkach wprowadzonego do generatora 1. Analiza pyłu węglowego jest taka sama jak węgla opisanego w przykładzie I.

Surowy gaz, tlen, parę wodną i pył węglowy poddaje się reakcji w reaktorze 8, jak to przedstawiono schematycznie na rysunku. Wytworzony gaz po opuszczeniu reaktora 8 w temperaturze 900°C posiada następujący skład:

CO ₂	22,9% obj.
H ₂ S	0,3% obj.
CO	29,0% obj.
H ₂	47,0% obj.
CH ₄	0,3% obj.
N ₂ + Ar	0,5% obj.

Aby z takiego gazu pośredniego wytworzyć gaz do syntezy amoniaku, przerabia się go dalej w sposób opisany w przykładzie I.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania gazów syntezowych zawierających głównie tlenek węgla i wodór przez zgazowanie stałych paliw, zwłaszcza węgla, pod ciśnieniem $5-150 \cdot 10^5$ Pa przy użyciu gazu zawierającego wolny tlen i pary wodnej oraz ewentualnie innych czynników zgazowujących, na zawierający parę wodną gaz surowy o temperaturze $350-700^\circ\text{C}$, z n a m i e n n y t y m, że surowy gaz zawierający parę wodną konwertuje się w dodatkowo podłączonym reaktorze pod ciśnieniem $5-150 \cdot 10^5$ Pa przy użyciu gazów zawierających wolny tlen, na gaz pośredni, opuszczający reaktor w temperaturze $800-1400^\circ\text{C}$, który chłodzi się i oczyszcza od związków siarkowych.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że do surowego gazu zawierającego parę wodną dodaje się paliwa w postaci pyłu i/lub ciekłe węglowodory.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że paliwa w postaci pyłu i/lub ciekłe węglowodory poddaje się reakcji w przestrzeni reakcyjnej najpierw z tlenem, a produkty reakcji konwertuje dalej razem z gazem surowym zawierającym parę wodną.

4. Sposób według zastrz. 2, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się paliwa w postaci pyłu o uziarnieniu $0-2$ mm, zwłaszcza $0,03-0,3$ mm.

5. Sposób według zastrz. 2, z n a m i e n n y t y m, że ciekłe węglowodory przed ich konwersją, odparowuje się lub drobno rozpyla.

6. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że do reaktora do wytwarzania gazu pośredniego dodaje się gazy odlotowe zawierające palne składniki.

7. Sposób według zastrz. 2, z n a m i e n n y t y m, że gazy odlotowe stosuje się jako czynnik rozpylający ciekłe węglowodory lub paliwa w postaci pyłu.

8. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że proces konwersji w reaktorze do wytwarzania gazu pośredniego przeprowadza się w warunkach przepływu burzliwego.

9. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że w reaktorze stosuje się wypełnienie z granulatu o uziarnieniu $3-80$ mm, zwłaszcza $5-30$ mm.

10. Sposób według zastrz. 9, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się wypełnienie zawierające przynajmniej częściowo substancje o działaniu katalitycznym, jak nikiel, kobalt, chrom lub ich tlenki albo siarczki.

11. Sposób według zastrz. 9, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się wypełnienie lub nośniki katalizatorów z tlenku glinowego, tlenku magnezowego lub mieszaniny tych substancji lub też spinele albo krzemiany glinowe i/lub magnezowe.

12. Sposób według zastrz. 9, z n a m i e n n y t y m, że wypełnienie wprawia się w ruch za pomocą urządzeń mechanicznych, jak np. wibrator lub ruchomy ruszt.

13. Sposób według zastrz. 9, z n a m i e n n y t y m, że wypełnienie utrzymuje się w stanie fluidalnym.

14. Sposób według zastrz. 9, z n a m i e n n y t y m, że granulowane wypełnienie uwalnia się poza reaktorem od palnych pozostałości i w podwyższonej temperaturze wprowadza ponownie do reaktora.

15. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że przynajmniej część ciepła reakcji potrzebnego w reaktorze do wytworzenia gazu pośredniego, doprowadza się przy pomocy prądów elektrycznych o wysokiej częstotliwości lub przez elektryczne ogrzewanie oporowe.

16. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że do zgazowania stałych paliw, obok tlenu i pary wodnej stosuje się jako czynnik zgazowujący również dwutlenek węgla.

17. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że konwersja w dodatkowo podłączonym reaktorze zachodzi w obecności gazu zawierającego wolny tlen, a oprócz tego również w obecności dwutlenku węgla.

