



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 20.03.78 (P.205449)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 19.11.79

Opis patentowy opublikowano: 31.05.1982

Int. Cl.²

C10J 3/46

C10K 1/02

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: Lionel Samuel Galstaun

Uprawniony z patentu: Cogas Development Company, Princeton
(Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób prowadzenia konwersji węgla

1
Przedmiotem wynalazku jest sposób prowadzenia procesu konwersji węgla, w którym otrzymuje się paliwa gazowe i ciekłe, a w szczególności dotyczy usuwania nadmiaru drobnego pyłu tworzącego się w procesie fluidalnego przetwarzania węgla na paliwa gazowe i ciekłe.

Procesy przetwarzania węgla, takie jak zgazowanie, koksowanie i podobne, są znane i stosowane od dawna. W ostatnich latach procesy te nabierają dodatkowego znaczenia ponieważ paliwa syntetyczne pochodzące z węgla mogą uzupełnić kurczące się gwałtownie zasoby ropy naftowej i gazu ziemnego.

Przetwarzanie węgla na oleje i gazy polega zasadniczo na poddaniu węgla reakcji uwodorniania, w której wodór wprowadza się do węgla w sposób bezpośredni lub pośredni. Ponieważ energia niezbędna do wytworzenia z wody wodoru musi być dostarczana z samego węgla, dlatego też zagadnienie ekonomicznego wytwarzania wodoru w procesie jest węzłowym zagadnieniem opracowywanych obecnie procesów konwersji węgla.

Jedną z atrakcyjniejszych z ekonomicznego punktu widzenia metod konwersji węgla omówiono w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 966 633. Sposób ten obejmuje zintegrowany proces przetwarzania węgla przy zastosowaniu techniki złoża fluidalnego. W sposobie tym cząstki węgla poddaje się karbonizacji w temperaturze poniżej 538°C, a otrzymany w rezulta-

2
cie półkoks wprowadza się do fluidalnego gazogeneratora, w którym para wodna reaguje z półkoksem z wytworzeniem gazu syntezowego. Powstający wodór wykorzystuje się do uwodornienia smół pochodzących z karbonizacji oraz do redukcji tlenku węgla otrzymując syntetyczny olej surowy i metan (będący substytutem gazu ziemnego — SNG). Półkoks otrzymany w wielostopniowym procesie fluidalnej pirolizy węgla, opisanym w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 375 175 wykazuje dużą aktywność chemiczną względem pary wodnej.

Ciepło potrzebne do wspomnianego procesu konwersji węgla uzyskuje się ze spalania pyłu węglowego odzyskanego z gazów odlotowych i wykorzystania gorących gazów spalinowych do ogrzewania strumienia cząstek stałych odciąganych z gazogeneratora. Strumień zawracany oddziela się od gazów spalinowych celem zmniejszenia do minimum reakcji zachodzących między nimi i kieruje do gazogeneratora o złożu fluidalnym, dostarczając w ten sposób ciepło dla strefy zgazowania. Gorące cząstki stałe i/lub gazy z gazogeneratora służą do ogrzania złoża fluidalnego strefy karbonizacji.

Jak wiadomo, w czasie obróbki materiałów węglowych w fazie fluidalnej, jak np. w procesie zgazowania węgla, część cząstek węgla ulega rozdrobnieniu na bardzo drobny pył wskutek ścierania się i/lub w wyniku reakcji węgla z parą wod-

na. W każdym razie ten niezwykle drobny pył węglowy zwany też miałem jest tak lekki i lotny, że jest wywiewany z gazogeneratora wraz ze strumieniem produktów gazowych, od których musi być następnie oddzielony. Zwykle pył węglowy wylapuje się w cyklonach zainstalowanych na przewodach odprowadzających surowe gazy, skąd cząstki stałe, po oddzieleniu od gazów, zawraca się do gazogeneratora. Jeśli proces odzyskiwania prowadzi się przez dłuższy czas, wówczas, zawartość pyłu w surowym produkcie gazowym będzie wzrastać. W miarę jak zwiększa się ilość mialu w układzie rosną trudności z wylapywaniem go w cyklonach. W rezultacie straty z cyklonów zrównują się z szybkością tworzenia się pyłu w gazogeneratorze. Zjawisko takie jest wybitnie niekorzystne i zapobieżenie wydmuchiwanemu pyłowi wymagało rozwiązania.

Sposób zmniejszenia problemu pyłu węglowego omówiono w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 932 146. W sposobie tym odebrany z układu pył węglowy mieszano z świeżo wprowadzanymi cząstkami węgla i całość wprowadzano do wysokotemperaturowej fluidalnej strefy zgazowania. Pozbawiony ciał lotnych materiał przywierał do cząstek węgla w miarę jak miękły i tworzył niekleistą powłokę zapobiegającą powstawaniu większych aglomeratów cząstek węgla. W czasie zgazowania przyklejone cząstki były zatrzymywane w złożu, gdzie co najmniej częściowo ulegały zgazowaniu. Zwiększało to stopień wykorzystania węgla.

W zintegrowanym procesie przerobu węgla obejmującym karbonizację i zgazowanie według opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 966 633, pył węglowy wykorzystuje się jako paliwo na pokrycie ciepła dla całego układu. Jednak w niektórych przypadkach ilość powstającego pyłu węglowego przewyższa ilość potrzebną na paliwo. Nadmiar pyłu można zawracać do gazogeneratora, lecz występują tu trudności z utrzymaniem tego materiału w złożu fluidalnym. Rozwiązanie problemu pyłu węglowego przez odbieranie go z układu i mieszanie go z surowym węglem i poddawanie mieszaniny karbonizacji, jak to proponowano w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 932 146, daje zasadniczo zadowalające wyniki, lecz wymaga zwiększonych nakładów inwestycyjnych, związanych ze stosowaniem specjalnych urządzeń potrzebnych do mieszania gorącego mialu półkoks z surowym węglem oraz urządzeń do wprowadzania mieszaniny do strefy karbonizacji w gazogeneratorze, zwykle fluidalnym.

Jak widać, zagadnienie regulowania i wykorzystania pyłu węglowego nadal pozostaje nie rozwiązany problemem metod przetwarzania węgla w fazie fluidalnej.

Według wynalazku, proces konwersji węgla, w układzie obejmującym strefę zgazowania węgla za pomocą pary wodnej, gdzie półkoksz poddaje się w fazie fluidalnej reakcji z parą wodną, a otrzymany gaz syntezowy odprowadza się z górnej części strefy, zaś ciepło dla endotermicznej reakcji zgazowania dostarcza się przez zewnętrzne ogrzewanie gazami spalinowymi zawracanego ze strefy

zgazowania półkoks oraz strefę karbonizacji w fazie fluidalnej, gdzie wprowadzany surowiec węglowy przerabia się na półkoksz, kierowany następnie do strefy zgazowania, polega na tym, że reguluje się w gazie syntezowym ilość pyłu powstającego z półkoks przez wprowadzanie go do strefy karbonizacji, w której przylepiają się do ulegających karbonizacji cząstek węgla.

Wynalazek pozwala na regulowanie zawartości pyłów w zintegrowanym układzie konwersji węgla, w którym jednostka karbonizacji pracuje sprzężona z jednostką zgazowania, zaś proces prowadzi się w fazie fluidalnej. W sposobie tym cząstki węgla ogrzewa się do temperatury karbonizacji otrzymując ciekłe węglowodory oraz jako pozostałość półkoksz, który służy za źródło węgla dla jednostki zgazowania. Ciepło dla przeprowadzenia reakcji zgazowania dostarcza się znanymi sposobami, jak zawracanie gorących ciał stałych, krążących między złożem gazogeneratora i strefą spalania. Innym źródłem ciepła jest wprowadzanie tlenu do gazogeneratora dla spowodowania częściowego spalania półkoks. Pył węglowy powstaje przede wszystkim w strefie zgazowania, chociaż może również powstawać w pewnych ilościach także w innych częściach układu, wliczając w to mial z przygotowywania surowca węglowego.

W sposobie według wynalazku węgiel rozdrabnia się do wymiarów cząstek zasadniczo poniżej 3,175 mm, suszy i kieruje do jednostki karbonizacji, która może się składać z kilku reaktorów (zwykle 2 do 4), pracujących w temperaturze od około 316°C do około 538°C i pod ciśnieniem od atmosferycznego do około 709,3 kPa. Węgiel utrzymuje się w każdym reaktorze w złożu o fазie gęstej, przy czasie jego przebywania zawartym w granicach od około 2 do około 25 minut, zależnie od własności koksujących użytego węgla. W każdym etapie temperatura i czas przebywania są tak dobrane, aby osiągnąć żadaną przemianę węgla, która zapobiegałaby spiekaniu się węgla w ostrzejszych warunkach następnego etapu.

Półkoksz z najbardziej gorącego stopnia, zwykle pracującego w temperaturze około 538°C, kieruje się do gazogeneratora, gdzie materiał ten reaguje z parą wodną w temperaturze 870°C—930°C, dając gaz wodny w rezultacie silnie endotermicznej reakcji węgla — para wodna. Półkoksz należy ogrzać do temperatury około 538°C (temperatura ostatniego stopnia karbonizacji) do temperatury 845—955°C. W celu dostarczenia niezbędnego ciepła, zarówno namacalnego, jak i ciepła reakcji, strumień półkoks odciąga się z gazogeneratora i przeprowadza przez grzewczą rurę pionową, gdzie kontaktuje się on z gorącymi gazami. Półkoksz ogrzany do temperatury 895—1095°C oddziela się od gorących gazów i zawraca do gazogeneratora, tak aby utrzymać stałe warunki prowadzenia procesu. Część półkoks spala się z powietrzem, wytwarzając gorące gazy służące do podgrzewania cyrkulującego strumienia półkoks. Popiół z tego spalania usuwa się z procesu.

Jednostka karbonizacji również wymaga doprowadzania ciepła w celu dostarczenia ciepła namacalnego i utajonego ciepła parowania odpędzanych

substancji lotnych. Niezbędne ciepło uzyskać można z cyrkulacji półkoksu z gazogeneratora lub ze strumienia gorących gazów z gazogeneratora, bądź też z obu tych źródeł.

Pyły węglowe o temperaturze 840–955°C odbiera się z cyklonów gazogeneratora i wprowadza powtórnie do strefy karbonizacji, która może się składać z szeregu reaktorów. Tym sposobem unika się zawracania pyłu do gazogeneratora i stałej cyrkulacji tego materiału. Miejsce, do którego w procesie koksowania zawraca się te drobne frakcje, zależy w pewnym stopniu od charakteru surowca węglowego. W operacji spiekania węgla stosuje się dwie zasadnicze metody.

Pierwsze, bardziej konwencjonalne rozwiązanie polega na zawracaniu gorącego pyłu do ostatniego stopnia karbonizacji (temperatura nominalna 538°C), a następnie kaskadowym ich kierowaniu z powrotem kolejno do wcześniejszych stopni. W pewnym momencie pyły napotykają złoża węglowo-koksove o własnościach plastycznych i będą aglomerować na cząstkach złoża. W rozwiązaniu tym cyklon każdego ze stopni zaopatrzony jest w odnogę, która kieruje wyłapane cząstki do poprzedniego stopnia. Odpowiednie wznoszące się usytuowanie przestrzenne zapewnia przeciwną przepływ pyłów pomiędzy poszczególnymi stopniami.

Drugie rozwiązanie polega na wprowadzeniu całego gorącego pyłu półkoksu do tego złoża układu karbonizacji, w którym cząstki węgla są w stanie poprzedzającym stan plastyczności, na ogół w temperaturze 425–455°C. W przypadku takim istnieje ograniczenie ilości pyłów, jakie można wprowadzać, wynikające z bilansu cieplnego układu. Dla fachowca jest oczywiste, że wyboru właściwej metody dokonuje się na podstawie analizy techniczno-ekonomicznej. W obu jednak przypadkach istotą wynalazku jest doprowadzenie pyłów półkoksu do tego stopnia procesu karbonizacji, w którym węgiel znajduje się w stanie poprzedzającym stadium plastyczne i na powierzchni jego półplastycznych cząstek mogą zostać przyklejone cząstki pyłów.

Na załączonych rysunkach fig. 1 przedstawia schematycznie proces fluidalnej konwersji węgla, prowadzony sposobem według wynalazku, gdzie pyły z gazogeneratora zawraca się do ostatniego stopnia etapu karbonizacji, zaś pyły z poszczególnych stopni karbonizacji kieruje się do stopnia poprzedniego.

Figura 2 przedstawia schemat fluidalnej konwersji węgla prowadzonej sposobem według wynalazku, gdzie pyły z gazogeneratora zawraca się do tego stopnia karbonizacji, w którym cząstki węgla wykazują własności plastyczne.

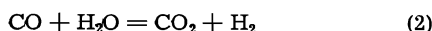
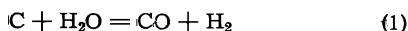
W procesie przedstawionym na fig. 1, suchy i rozdrobniony do wymaganych rozmiarów węgiel przesyła się ze zbiornika magazynowego (nie pokazanego na rysunku) przewodem 15 do reaktora 1 na pierwszym stopniu karbonizacji. Gorące gazy spalinowe lub inny gaz o dostatecznej zawartości ciepła namacalnego doprowadza się do reaktora 1 przewodem 16. Dzięki bezpośredniej wymianie ciepła pomiędzy gazem i węglem temperatura w

reaktorze 1 podnosi się do około 316°C. Dla większości węgla bitumicznych, takich jak węgle ze złóż Illinois lub Western Kentucky, temperatura ta nie jest wystarczająca do odparowania substancji węglowodorowych. Wielkość reaktora 1 jest tak dobrana, żeby natężenie przepływu było większe niż minimalna szybkość fluidyzacji, lecz mniejsze niż szybkość unoszenia, tak żeby w reaktorze utrzymywać fazę gęstą fluidalnego złoża cząstek węgla. Pyły będą jednak unoszone ze złoża. Gazy odlotowe unoszące pyły kieruje się do dwustopniowych cyklonów, oznaczonych numerami 10 i 11. W cyklonach większość pyłu zostaje zatrzymana, skąd kieruje się je ponownie do złoża. Chociaż nie pokazano tego na rysunku, korzystne może być zawracanie półkoksu z drugiego stopnia, reaktora 2, do stopnia pierwszego, celem pokrycia części zapotrzebowania na ciepło. Zmiana taka może wynikać z analizy procesu i może być wykorzystana w sposób według wynalazku. Gaz pozbawiony znacznej części pyłów węglowych kieruje się przewodem 29 do ostatecznego oczyszczania, wymaganego względami ochrony środowiska, a następnie usuwa się do atmosfery.

Węgiel ogrzany do temperatury 316°C kieruje się z reaktora 1 przewodem 17 do następnego stopnia w reaktorze 2. W reaktorze 2 utrzymuje się temperaturę około 425–455°C, przy czym głównym źródłem ciepła jest gaz z trzeciego stopnia tj. z reaktora 3 przesyłany do stopnia drugiego przewodem 18. Dodatkowym źródłem ciepła są pyły z reaktora 3 odbierane w cyklonie 14 i kierowane do reaktora 2 przewodem 19. Zarówno gaz, jak i ciepło stałe mają temperaturę około 538°C. Gorące ciała stałe wprowadzane do złoża o temperaturze 425–455°C powodują ogrzanie powierzchni poddawanych karbonizacji cząstek węgla do temperatury uplastycznienia, dzięki czemu następuje przywieranie wprowadzanego ciała stałego do cząstek węgla. Na skutek aglomeracji nie tylko znikają pyły, lecz ponadto częściowo skoksowane cząstki węgla zostają pokryte warstwą nieprzylepnego pyłu, co zmniejsza tendencję złoża do sklejania się. Część gorących pyłów można zawrócić przewodem 20 do trzeciego stopnia w reaktorze 3, o ile ich całkowita ilość przewyższa ilość wymaganą względami bilansu cieplnego. Reaktor 2 ma również wymiary tak dobrane, aby utrzymywać gęstą fazę złoża w stanie fluidalnym, stosując liniową szybkość przepływu gazu w granicach 0,15 do 0,75 m/sekundę. Pyły wywiane ze złoża są wyłapywane w cyklonach 12 i 13 i zawracane do złoża przez zanurzone w nim odnogi cyklonów. Gaz stanowiący produkt odprowadza się z reaktora 2, przez cyklon 13 do przewodu 28. Gaz opuszczający cyklon 13 stanowi surowy produkt procesu i zawiera lotne substancje odpędzane z węgla.

Półkoks z drugiego stopnia, tj. z reaktora 2, przechodzi do stopnia trzeciego w reaktorze 3, przewodem 21; reaktor 3 pracuje w temperaturze około 538°C. Tak jak w przypadku stopnia drugiego, również stopień trzeci ogrzewany jest przede wszystkim gorącym gazem o temperaturze około 87°C wytwarzanym w gazogeneratorze i doprowadzanym

do trzeciego stopnia przez zewnętrzny cyklon 9 i przewód 22. Dodatkowym źródłem ciepła są pyły z gazogeneratora doprowadzane do trzeciego stopnia przewodem 24. Regulacji temperatury dokonuje się przez odprowadzanie nadmiaru gazu przez zawór 41 umieszczony na przewodzie 27 do przewodu 28, gdzie łączy się on z gazem z drugiego stopnia. Gazy odlotowe z reaktorów 2, 3 i 4 odprowadza się przez zawór 43 do przewodu odprowadzającego 30. Półkoksy ze stopnia trzeciego przechodzi przewodem 23 do gazogeneratora 4, pracującego w temperaturze od około 840 do około 955°C, przy czym ciepło dostarcza się w sposób opisany poniżej. Do gazogeneratora doprowadza się również przewodem 32 parę wodną przegrzaną do temperatury od około 427 do około 538°C. Para wodna reaguje z węglem ze złoża tworząc tlenki węgla i wodór, czyli tzw. gaz wodny według poniższej reakcji:



Reakcja 1 jest reakcją silnie endotermiczną, natomiast reakcja 2 jest nieznacznie egzotermiczna; sumaryczny efekt reakcji jest endotermiczny i niezbędne jest dostarczanie ciepła z zewnątrz zgodnie z podanym niżej opisem.

Wytwarzany w gazogeneratorze 4 gaz wodny wraz z powstającymi tam pyłami oraz pyłami wprowadzanymi przewodem 23, odbiera się z górnej części gazogeneratora przewodem 31 i kieruje do wewnętrznego cyklonu 9. W cyklonie 9 większość pyłów zostaje oddzielona od gazu. Większą część gazu odprowadza się przewodem 22, celem pokrycia większości zapotrzebowania na ciepło w trzecim stopniu koksowania. Ciepło stałe również kieruje się do trzeciego stopnia koksowania w pożądaną ilość, zaś resztę zawraca się do gazogeneratora przewodem 25, aby utrzymać w nim dostateczną zawartość pyłów dla właściwego przebie-

Półkoksy z gazogeneratora przechodzi do podgrzewacza 7 przewodem 34, gdzie spotyka się z płynącymi do góry gorącymi gazami spalinowymi o temperaturze zwykle powyżej 1650°C. Półkoksy osiąga temperaturę około 900–1100°C. Gorące produkty spalania odprowadza się z podgrzewacza 7 przewodem 37 do cyklonu 8, gdzie gorący półkoksy oddziela się od gazu i zawraca przewodem 33 do gazogeneratora, celem dostarczenia tam niezbędnego ciepła. Gazy odlotowe odprowadza się przewodem 38 do wykorzystania reszty zawartego w nim ciepła i kieruje do pierwszego stopnia karbonizacji.

Część półkoksu z gazogeneratora kieruje się przewodem 35 do cyklonowej komory spalania 5, gdzie półkoksy ulega spalaniu w powietrzu doprowadzanym przewodem 36. W cyklonowej komorze spalania 5 węgiel zawarty w materiale spala się zasadniczo całkowicie, pozostawiając jedynie popiół w postaci stopionego żużla. Żużel ten oddziela się od gorących gazów i po przejściu przez urządzenie chłodzące 6, usuwa się przewodem 39 przez za-

wór 40 regulacyjny żużla. Wodę do urządzenia chłodzącego 6 doprowadza się przewodem 44.

W układzie zgazowania typu przedstawionego na fig. 1, zawartość popiołu w złożu półkoksu w gazogeneratorze zwykle jest większa niż w odprowadzanych pyłach. Dlatego też użycie półkoksu ze złoża gazogeneratora jako paliwa, odprowadzanego przewodem 35, jest korzystnym wariantem procesu, gdyż sprzyja ono zmniejszeniu zawartości popiołu w złożu. Również w ten sposób zwiększa się reaktywność materiału złoża. Jednak może się zdarzyć, że szybkość powstawania pyłów jest zbyt duża, aby całą ich ilość można było zawracać do karbonizacji z uwagi na bilans cieplny, a także może wystąpić konieczność doprowadzenia pewnej ilości gorących gazów, spełniających rolę nośnika dla ciężkich olejów i smół z węgla. W takich przypadkach część pyłów można wykorzystać jako paliwo, kierując pyły ze strumienia 26 przewodem 47 przez zawór 48 do spalania.

W schemacie przedstawionym na fig. 2, gorące pyły z gazogeneratora oddzielone od gazu w cyklonie 9, kieruje się przewodem 26 do drugiego stopnia karbonizacji w reaktorze 2. Wewnętrzne cyklony 12 i 13 umieszczone w reaktorze 2 powodują zawracanie pyłów, aż wreszcie zostaną one zaglomerowane na cząstkach węgla poddawanych karbonizacji. Pozostałe operacje procesu są zasadniczo takie same jak w procesie przedstawionym schematycznie na fig. 1. Wariant procesu przedstawiony na fig. 2 jest korzystniejszy od wariantu z fig. 1, w przypadku, gdy sposób według wynalazku przystosowany zostaje do istniejącej instalacji, gdyż wymaga mniejszych zmian w ogólnym schemacie technologicznym procesu. Sposób według wynalazku jest szczególnie korzystnym sposobem usuwania nadmiaru pyłów w stosunku do ilości wykorzystywanych do dostarczania ciepła do fluidalnego układu konwersji węgla opisanego w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 966 633.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób prowadzenia konwersji węgla w układzie obejmującym strefę zgazowania węgla za pomocą pary wodnej, w której półkoksy w fazie fluidalnej poddaje się reakcji z parą wodną, od góry strefy zgazowania odprowadza się gaz syntezowy, a ciepło dla endotermicznej reakcji zgazowania dostarcza się przez zewnętrzne ogrzewanie za pomocą gazów spalinowych zawracanego strumienia półkoksu ze strefy zgazowania oraz strefę karbonizacji, w której węgiel w fazie fluidalnej poddaje się karbonizacji, w temperaturze poniżej 538°C uzyskując półkoksy kierowany następnie do strefy zgazowania, **znamienny tym**, że w gazie syntezowym reguluje się ilość pyłu powstającego z półkoksu przez wprowadzenie go do strefy karbonizacji, gdzie przylepia się do ulegających karbonizacji cząstek węgla.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces prowadzi się w wielostopniowej strefie karbonizacji przy sukcesywnie wzrastającej tempera-

turze na każdym stopniu, przy czym miał zawraca się ze stopnia o najwyższej temperaturze z powrotem do stopni wcześniejszych.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że miał zawraca się do stopnia, w którym temperatura wynosi 343—454°C.

FIG. 1

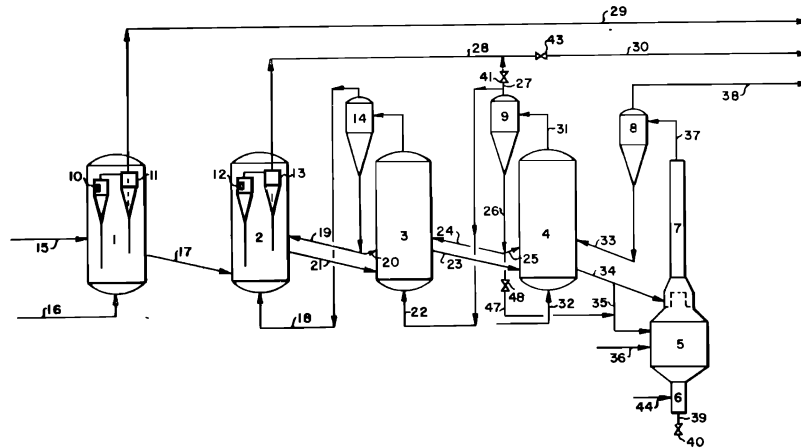


FIG. 2

