

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

90667

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 29.03.74 (P. 169918)

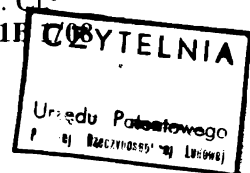
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.10.75

Opis patentowy opublikowano: 15.08.1977

MKP
C01b 1/08

Int. Cl.
C01b



Twórcy wynalazku: Bogusław Grochowski, Jerzy Kurzewski, Antoni Różyc-
ki, Józef Krawczyk, Andrzej Rymarowicz, Jerzy Szurek

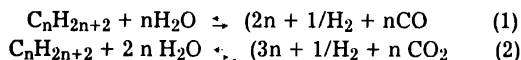
Uprawniony z patentu: Zakłady Chemiczne „Oświęcim”, Oświęcim (Polska)

Sposób wytwarzania wodoru i urządzenie do stosowania tego sposobu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania wodoru w procesie katalitycznej jednostopniowej konwersji tlenku węgla do dwutlenku węgla i wodoru oraz urządzenie o specjalnej konstrukcji, przystosowane do prowadzenia tego procesu.

Głównym źródłem wodoru, ważnego półproduktu w przemyśle syntezy chemicznej, są obecnie surowce petrochemiczne, głównie gaz ziemny oraz gazy rafineryjne, zawierające niższe węglowodory alifatyczne. Surowiec węglowodorowy w procesie reformingu katalitycznego reaguje z parą wodną do mieszaniny, zawierającej głównie wodór oraz tlenki węgla. Skład mieszaniny zależy od rodzaju stosowanego surowca węglowodorowego oraz od parametrów procesu, którego przebieg obrazują następujące reakcje:



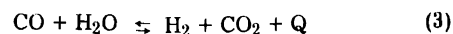
Proces reformingu prowadzi się zazwyczaj w obecności katalizatora niklowego z dwu – do pięciokrotnym nadmiarem pary wodnej, w temperaturach 700 – 950°C. Wybór ciśnienia procesu reformingu dyktują czynniki ekonomiczne, uwzględniające między innymi dalszą utylizację wytwarzanego produktu. Ze wzrostem ciśnienia stan równowagi obu reakcji przesuną się w lewo, stąd dla osiągnięcia wysokiej konwersji surowca węglowodorowego, należy przy wyższych ciśnieniach stosować zwiększony nadmiar pary wodnej i wyższe temperatury. Ponieważ usunięcie nieskonwertowanego surowca, którym bez względu na

2

wyjściowy skład mieszaniny węglowodorowej jest zawsze metan, wymagałoby stosowania kosztownych i pracochłonnych metod, na przykład niskotemperaturowego rozdzielania, zatem w przypadkach, gdy pożądanym półproduktem do dalszych syntez jest wysokoprocentowy wodór, stosuje się zazwyczaj niskociśnieniowy proces reformingu katalitycznego.

Mieszanina parowo-gazowa opuszczająca piec – reformer posiada w przeliczeniu na gaz suchy następujący skład: 5 – 12% objętościowych CO₂, 11 – 22% objętościowych CO, 70 – 75% objętościowych H₂, a ponadto 0,6 – 1,5% objętościowych CH₄ oraz pewne ilości N₂ wprowadzonego z surowcem. Zarówno metan, jak i azot nie wykazują szkodliwego działania w procesach uwodornienia, jednakże wzrost ich zawartości powyżej pewnego poziomu może prowadzić do nadmiernych strat wodoru i pogarszać wskaźniki techniczno-ekonomiczne tych procesów. Natomiast oba pozostałe produkty uboczne reakcji, to jest tlenki węgla są silnymi truciznami dla większości katalizatorów procesów uwodornienia i powinny być usunięte z gazu do zawartości nawet poniżej 10 ppm. Dlatego też dalsza przeróbka gazu z procesu reformingu ma na celu racjonalne i ekonomiczne usunięcie tych składników.

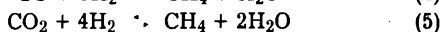
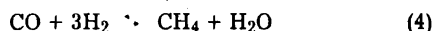
Kolejnym etapem w produkcji wodoru jest więc konwersja tlenku węgla do dwutlenku węgla i wodoru według znanej reakcji:



Przemysłowy proces konwersji tlenku węgla prowadzono do niedawna wyłącznie na katalizatorach żelazowo-

chromowych w temperaturze 400 – 600°C. Uzyskanie w podanym zakresie temperatur niskiej zawartości tlenku węgla w gazie skonwertowanym (poniżej 0,5% objętościowych) wymagało stosowania kilkakrotnego nadmiaru pary wodnej w stosunku do stechiometrycznego zapotrzebowania oraz prowadzenia wielostopniowej konwersji tlenku węgla z międzystopniowym usuwaniem dwutlenku węgla. Usuwanie dwutlenku węgla prowadzono zazwyczaj metodami absorpcji, na przykład wodnym roztworem etanoloaminy w temperaturze 20 – 50°C. Powodowało to konieczność wyposażenia instalacji w dużą ilość wymienników ciepła dla kolejnego schładzania i podgrzewania mieszaniny reakcyjnej.

W ostatnich latach podjęto próby stosowania w przemysłowych procesach konwersji tlenku węgla katalizatorów miedziowych, umożliwiających prowadzenie reakcji konwersji w temperaturach 150 – 300°C. Zastosowanie tych katalizatorów, bardzo wrażliwych na działanie połączeń siarkowych, było możliwe – po wprowadzeniu do produkcji gazów syntezowych i wodoru – surowców petrochemicznych, które mogą być w łatwy sposób odsiarczane do zawartości poniżej 1 ppm siarki. Katalizatory miedziowe w porównaniu z żelazowo-chromowymi wymagają ponadto subtelniejszego traktowania, ścisłego przestrzegania zawężonych parametrów redukcji i procesu, zabezpieczenia przed występowaniem lokalnych przegrzań oraz przed działaniem wody. Z tych powodów znajdują one zastosowanie wyłącznie jako katalizatory drugiego stopnia konwersji, do którego wlotowy gaz zawiera najwyżej 6% objętościowych tlenku węgla (zazwyczaj 1 – 3% objętościowych) w przeliczeniu na gaz suchy. W pierwszym stopniu konwersji stosuje się powszechnie nadal katalizatory żelazowo-chromowe. W skali przemysłowej proces konwersji prowadzi się zazwyczaj w reaktorach półkowych, stosując różne systemy międzystopniowego odbioru ciepła. Po uzyskaniu zadowalającego stopnia konwersji, to znaczy zmniejszenia zawartości tlenku węgla poniżej 0,5% objętościowych (zazwyczaj 0,2 – 0,4% objętościowych) w przeliczeniu na gaz suchy, mieszaninę poreakcyjną schładza się do temperatur 20 – 50°C i usuwa, powstały w procesach reformingu i konwersji dwutlenek węgla, stosując metody absorpcji na przykład wodnym roztworem etanoloaminy. Ostateczne usunięcie pozostałych ilości tlenków węgla prowadzi się przez katalityczne uwodornienie według znanych reakcji metanizacji:



Istotą wynalazku jest sposób prowadzenia jednostopniowej konwersji tlenku węgla do wodoru na katalizatorze miedziowym, pracującym w temperaturach 160 – 300°C, przy czym katalizator znajduje się w złożu stałym w urządzeniu o specjalnej konstrukcji, przystosowanym do prowadzenia tego sposobu.

Sposób według wynalazku polega na tym, że mieszaninę parowogazową, zawierającą od 6 – 35% objętościowych tlenku węgla w przeliczeniu na gaz suchy, wprowadza się do wypełnionego katalizatorem reaktora, a ciepło reakcji konwersji odprowadza się w całości bezprzeponowo za pomocą pary wodnej lub pary wodnej i kondensatu, czyli za pomocą mediów, stanowiących równocześnie substraty reakcji. Regulację temperatury w reaktorze prowadzi się w ten sposób, że na określone poziomy złoża katalitycznego wprowadza się odpowiednie ilości pary wodnej lub pary

wodnej i kondensatu, przy czym parametry doprowadzonej na poszczególne poziomy złoża pary wodnej mogą być różne.

Prowadzenie konwersji tlenku węgla sposobem według wynalazku umożliwia osiągnięcie w procesie jednostopniowym głębokiego przereagowania tlenku węgla do wodoru w granicach 96,5 – 99,9%

Urządzenie według wynalazku do wytwarzania wodoru w procesie konwersji tlenku węgla stanowi reaktor cylindryczny, wewnątrz którego zabudowane są na różnych poziomach ruszty doprowadzające parę wodną lub parę wodną i kondensat. Reaktor wypełniony jest jednolitym złożem katalitycznym, przy czym ruszty doprowadzające parę są tak skonstruowane, że umożliwiają swobodne przemieszczanie się katalizatora w czasie załadowywania i rozładowywania reaktora. Ruszty doprowadzające parę wykonane są z perforowanych przewodów, umożliwiających równomierny wtrysk pary w złoża katalizatora. Poszczególne elementy rusztu otoczone są perforowanymi osłonami, zabezpieczającymi katalizator przed zetknięciem się z parą moką lub kondensatem, gdyż w wolnej przestrzeni, pomiędzy rusztem właściwym a osłoną, następuje odparowanie kondensatu, tak że w złożu katalizatora wprowadzana jest para sucha.

Sposób według wynalazku jest bliżej objaśniony w powiązaniu ze schematem ideowym, przedstawionym na rysunku Fig. 1. Mieszaninę parowo-gazową opuszczającą piec – reformer 1 schładza się w wymienniku ciepła 2 do temperatur 100 – 250°C i wprowadza się do wypełnionego katalizatorem miedziowym konwertora 3. Równocześnie do konwertora 3 doprowadza się parę wodną lub parę wodną i kondensat poprzez ruszty w złożu katalizatora na różne jego poziomy. Wobec wysoce egzotermicznego charakteru reakcji konwersji, dla utrzymania średniego, jednolitego profilu temperaturowego w całym reaktorze, w zależności od wskazania mierników temperatury, podaje się na poszczególne poziomy złoża katalizatora zmienne ilości pary wodnej lub pary wodnej i kondensatu. Dodatkowo regulację temperatury w konwertorze 3 uzyskuje się przez podawanie na poszczególne poziomy złoża katalitycznego pary wodnej o różnych parametrach. Opuszczająca konwertor 3 mieszanina reakcyjna przechodzi przez skrubler wodny 4, w którym następuje skroplenie i wydzielenie nieprereagowanego nadmiaru pary wodnej, a następnie przez płuczkę 5, w której za pomocą wodnego roztworu etanoloaminy następuje absorpcja powstałego w wyniku reformingu i konwersji dwutlenku węgla. Opuszczającą płuczkę 5 gaz stanowi wysokoprocentowy wodór, który w razie potrzeby może być kierowany do sekcji metanizacji dla usunięcia pozostałych ilości tlenków węgla.

Urządzenie według wynalazku przedstawione jest schematycznie w przykładzie wykonania na rysunku, na którym Fig. 2 pokazuje przekrój podłużny reaktora do jednostopniowej konwersji tlenku węgla, a Fig. 3 konstrukcję rusztu doprowadzającego parę wodną lub parę wodną i kondensat w złożu katalizatora.

Reaktor, określony w schemacie ideowym jako konwertor 3 wykonany jest w formie pionowego zbiornika cylindrycznego. Konwertor 3 wyposażony jest w króciec wlotowy mieszaniny parowo-gazowej 6 i króciec wylotowy mieszaniny poreakcyjnej 7. W górnej części poboczniczy zbiornika umieszczony jest wąż 8, służący do załadunku katalizatora, a w części dolnej wąż 9, służący do wyładunku katalizatora. Wewnątrz konwertora 3 zamontowano prostopadle do osi biegu gazu pięć rusztów 10, doprowadzają-

cych parę wodną lub parę wodną i kondensat w złożu katalizatora. Para do rusztów 10 doprowadzona jest poprzez króćce 11 umieszczone w górnej dennicy konwertora 3. Wewnątrz konwertora zainstalowane są czujniki termopar służące do pomiaru temperatury na określonych poziomach złoża katalitycznego.

Ruszt 10 przedstawiony w przekroju na Fig. 3 wykonany jest z perforowanych rur stalowych o przekroju zapewniającym doprowadzenie pożądaných ilości pary w złożu katalizatora. Ruszt 10 składa się z części pierścieniowej 12 rozprowadzającej parę po obwodzie oraz z równoległych względem siebie odcinków prostych 13, stanowiących sieczne płaszczyzny okręgu. Proste odcinki rusztu 13 otoczone są perforowanymi osłonami 14, wykonanymi również z rur stalowych o średnicy większej od rur wewnętrznych rozprowadzających parę. W wolnej przestrzeni pomiędzy odcinkami prostymi rusztu 13 a osłonami 14 następuje odparowanie doprowadzonego wraz z parą kondensatu, tak że w złożu katalizatora podawana jest para sucha. Odległości pomiędzy pierścieniową częścią rusztu 12 a ścianą zbiornika oraz pomiędzy odcinkami prostymi rusztu 13 są tak dobrane, że zapewniają swobodne przemieszczanie się pastylek katalizatora w czasie załadowywania konwertora i jego opróżniania. Ilość rusztów 10 oraz odstępy między nimi wzdłuż osi biegu gazu wynikają z aktywności katalizatora oraz kinetyki reakcji, jak też z początkowej zawartości tlenu węgla na wlocie do konwertora.

Sposób wytwarzania wodoru w procesie jednostopniowej konwersji tlenu węgla z bezprzeponowym odbiorem ciepła reakcji, umożliwia szybką i elastyczną regulację temperatury złoża katalizatora oraz pozwala na łatwe uzyskanie najkorzystniejszych stosunków pary wodnej do tlenu węgla w mieszaninie reakcyjnej na danym poziomie złoża katalitycznego. Sposób według wynalazku umożliwia uzyskanie głębokiego przereagowania tlenu węgla do wodoru i dwutlenku węgla w systemie jednostopniowej niskotemperaturowej konwersji.

Przykład. Do przemysłowego konwertora o średnicy 3 m, wyposażonego w pięć rusztów, załadowano 9 m³ katalizatora miedziowego w formie pastylek cylindrycznych o wymiarach 8×6 mm. Po przeprowadzeniu redukcji katalizatora, rozpoczęto proces konwersji. W tym celu przez górny króciec wlotowy podawano mieszaninę parowo-gazową z pieca reformera o temperaturze 119°C w ilości 4.580 Nm³/godz. w przeliczeniu na gaz suchy. Zawartość tlenu węgla w gazie wlotowym wynosiła 17,9% objętościowych w przeliczeniu na gaz suchy. Całkowita ilość pary wodnej doprowadzonej poprzez ruszty w złożu katalizato-

ra wynosiła 2.420 kg/godz. Najwyższa temperatura złoża katalitycznego w trakcie prowadzenia procesu konwersji wynosiła 195°C. Z konwertora odbierano gaz skonwertowany o temperaturze 178°C, przy czym zawartość tlenu węgla w mieszaninie poreakcyjnej w przeliczeniu na gaz suchy wynosiła 0,11% objętościowych.

Uzyskane wyniki stosowania wynalazku na instalacjach doświadczalnych stwarzają przesłanki do stwierdzenia, że przemysłowy proces jednostopniowej nieskotemperaturowej konwersji tlenu węgla może być prowadzony nieprzerwanie przez okres kilku lat, bez potrzeby wymiany katalizatora.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania wodoru w reakcji konwersji tlenu węgla przebiegającej w temperaturze 160–300°C w obecności katalizatora miedziowego, **znamienny tym**, że mieszaninę parowo-gazową, zawierającą 6–35% objętościowych tlenu węgla w przeliczeniu na gaz suchy, wprowadza się do reaktora wypełnionego katalizatorem, a ciepło reakcji konwersji odprowadza się w całości bezprzeponowo, za pomocą pary wodnej lub pary wodnej i kondensatu, czyli za pomocą mediów, stanowiących równocześnie substraty reakcji.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że regulację temperatury wzdłuż złoża katalizatora prowadzi się przez podawanie zmiennych ilości pary wodnej lub pary wodnej i kondensatu na poszczególne jego poziomy, przy czym doprowadzona para wodna może posiadać różne parametry.

3. Urządzenie do wytwarzania wodoru w reakcji konwersji tlenu węgla, **znamiennie tym**, że stanowi je zbiornik cylindryczny wypełniony katalizatorem, wewnątrz którego zabudowane są na różnych poziomach ruszty (10) doprowadzające parę wodną lub parę wodną i kondensat bezpośrednio w złożu katalizatora.

4. Urządzenie według zastrz. 3, **znamiennie tym**, że ruszty (10) wykonane są z perforowanych przewodów, umożliwiającymi równomierny wtrysk pary w złożu katalizatora.

5. Urządzenie według zastrz. 4, **znamiennie tym**, że poszczególne przewody rusztu otoczone są perforowanymi osłonami (14).

6. Urządzenie według zastrz. 3, **znamiennie tym**, że ruszty doprowadzające parę wodną lub parę wodną i kondensat są tak usytuowane, że umożliwiają przemieszczanie się wsadu katalizatora w czasie załadowywania i opróżniania reaktora.

Fig. 1

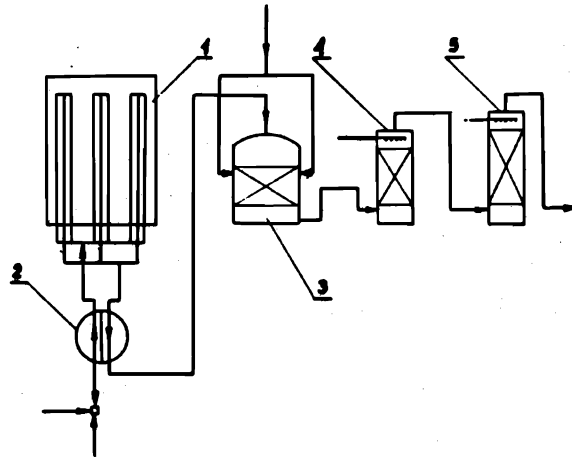
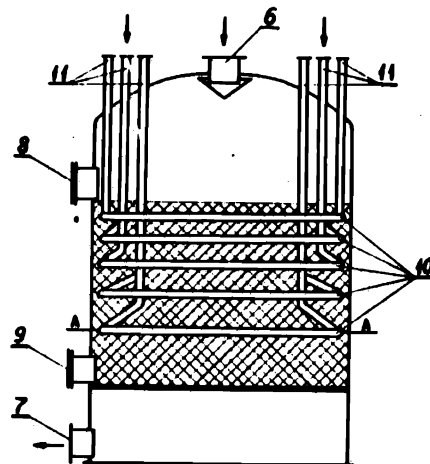


Fig. 2



A-A Fig. 3

