



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

199271
(11) (B2)

(51) Int. Cl.⁵
C 10 J 3/16

[22] Přihlášeno 03 12 75

[21] (PV 8215-75)

[32] [31] [33] Právo přednosti od 05 12 74
(7415842) Nizozemsko

[40] Zveřejněno 17 09 79

[45] Vydáno 15 06 83

(72)
Autor vynálezu

VAN DEN BERG GODFRIED JOHAN
a HALBMEYER PIETER JOHANNES, HAAG (Nizozemsko)

(73)
Majitel patentu

SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B. V.,
HAAG (Nizozemsko)

(54) Způsob přípravy syntézního plynu

1

Tento vynález se týká způsobu přípravy syntézního plynu částečným spalováním uhlí.

Během přípravy vzniká rovněž dehet, který je od výsledného syntézního plynu oddělován. Alespoň část tohoto dehtu je potom zplyňována částečným spalováním za současné tvorby sazí. Z výsledného plynu jsou potom tyto saze odděleny a alespoň část jich je částečně spalována pohromadě s uhlím.

Způsob přípravy syntézního plynu neúplným spalováním uhlí pomocí plynu obsahujícího kyslík při teplotě v rozmezí 700 až 1100 °C, během něhož vzniká dehet obsahující tuhé podíly, který se oddělí od plynu, přičemž alespoň část dehtu se zplynuje neúplným spalováním pomocí plynu obsahujícího kyslík při teplotě v rozmezí 1000 až 1500 °C za tlaku v rozmezí 01 až 10 MPa, za tvorby sazí, které se oddělí od plynu a alespoň část se neúplně spálí spolu s uhlím, se pro zlepšení zplynění dehtu podle vynálezu provádí tak, že se z 25 až 75 % dehtu odstraní tuhé podíly usazením ve zbylých 75 až 25 % dehtu, alespoň část dehtu, ze kterého byly odstraněny tuhé podíly, se zplyní neúplným spalováním a alespoň část sazí vzniklých při neúplném spalování dehtu se vpraví do dehtu, v němž se usadily tuhé podíly, a tato směs se neúplně spaluje s uhlím.

Surovinou používanou pro tento způsob

2

výroby je pevný uhlíkatý materiál. Pojmem pevný uhlíkatý materiál je míněno pevné palivo, které v podstatě sestává z volného a chemicky vázaného uhlíku. Kromě toho může toto palivo obsahovat vodík, kyslík, síru, dusík, kovy a/nebo popel. Mezi výchozí materiály tohoto typu patří například lignit, dehtovité uhlí, středně dehtovité uhlí, antracit a koks.

V souvislosti s uvedenou metodou je uhlí napřed rozmělněno na malé kousky nebo na prášek a pak se teprve zpracovává částečným spalováním. Částečné spalování uhlí za současné tvorby dehtu může být prováděno určitým vhodným způsobem, jako je například Lurgiho proces nebo Synthanův proces. Tyto způsoby byly popsány v „The Oil and Gas Journal“ 26. 8. 1974, str. 80 a 84. Pro první fázi procesu související s tímto vynálezem je zejména používán Lurgiho proces. Tento způsob je detailně objasněn v „Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie“, svazek 10, str. 418 až 424. Během částečného spalování je uhlí pomocí kyslíku, vzduchu nebo vzduchu obhaceneho kyslíkem převáděno na plynou směs, která se skládá hlavně z vodíku a kyslíčnicku uhelnatého. Kromě toho se mohou v této plyné směsi vyskytovat větší nebo menší množství dusíku, kyslíčnicku uhličitého, vody, me-

thanu, sirovodíku a karbonylsulfidu podle povahy uhlí, složení plynu používaného ke spalování a podle užitého způsobu zplyňování. Jako oxidační plyn se převážně používá kyslík, poněvadž tím vzniká plyn o vysoké výhřevnosti.

Na 1 kg uhlí je vhodné používat množství 0,2 až 0,4 m³ kyslíku. Během částečného spalování je jako teplotní moderátor zaváděna nejčastěji pára. Do reakční směsi je vhodné přidávat 2 až 9 kg páry na 1 Nm³ kyslíku.

Po zplynění uhlí, což bývá nejčastěji při teplotách v rozmezí 700–1100 °C, je výsledný plyn odveden ze zplyňovacího reaktoru. Tento plyn má převážně teplotu v rozmezí od 370 do 800 °C a kromě požadovaných částí H₂, CO a CH₄ obsahuje také nežádoucí nečistoty, jako je dehet, olej, nafta, fenoly, voda, amoniak, sirovodík, kysličník uhličitý, moudr a popel.

Aby byly z tohoto plynu odstraněny nečistoty, byl surový plyn ochlazen na teplotu mezi 40 a 200 °C nejčastěji v nepřímém výměníku tepla pomocí vody. Během tohoto chlazení dochází k tvorbě páry. Při tomto ochlazovacím procesu kondenzují dehet, olej, nafta, fenoly a voda, zatímco uhlí a popel jsou zachycovány ve zkondenzované kapalině. Ze zbylého plynu je tato zkondenzovaná kapalina oddělena. Dehet obsahující olej, naftu, fenoly, popel a uhlí je z oddělené kapaliny získáván frakční destilací. Plyn může být čištěn od dalších nečistot, sirovodíku, kysličníku uhelnatého, COS, CS₂ a HCN.

Alespoň část vzniklého dehtu je znovu zplyňována částečným spalováním za tvorby sazí. Pro toto částečné spalování může být použit kyslík nebo vzduch, a to buď obohacený, nebo neobohacený kyslíkem. Dehet je převážně zplyňován za použití kyslíku. Toto zplyňování může být prováděno jakýmkoliv vhodným způsobem. Přehled známých způsobů na přípravu plynu s obsahem vodíku a kysličníku uhličitého částečným spalováním kapalných paliv je uveden v „Chemiker Zeitung“ 3. 3. 1972, str. 123–134. Pro zplyňování dehtu je převážně používán zplyňovací způsob firmy Shell. Tento proces je popsán v „Chemical Economy and Engineering Review“, prosinec 1973, svazek 5, č. 12, str. 22–28.

Při částečném spalování dehtu je jako teplotní moderátor nejčastěji dávkována pára. Její přidávané množství bývá 0,5–3 kg na kilogram dehtu.

Kyslík nebo kyslík obsahující plyn bývá před vstupem do reakční zóny, kde dochází k částečnému spalování dehtu, předehříván na teplotu 200 až 500 °C. Po předehřívání je horký oxidační plyn smíchán v určitém poměru s dehtem a tato směs dehet-plyn je při vysokém tlaku nastříkována do reaktoru. Přetlak bývá 1–50 atm oproti tlaku v reaktoru. Reaktorem bývá nejčastěji prázdná ocelová nádoba, jejíž vnitřek je z materiálu odolného vůči teplu. Nejvíce používaný rea-

ktor je popsán v britských patentech 780 120, 832 385, 850 409 a 967 885.

Částečné spalování dehtu je nejčastěji prováděno při teplotách v rozmezí 1000 až 1500 stupňů Celsia, což je výsledná teplota reakce mezi dehtem a kyslíkem a popřípadě párou.

Tlak udržovaný v reaktoru může kolísat v určitém rozmezí a bývá nejčastěji držen v rozsahu 0,1 až 10,0 MPa. Aby přeměna zaváděného dehtu na plyn byla co nejlepší, musí se kapky dehtu zdržovat v reaktoru po určitý čas. Bylo zjištěno, že vhodná doba zdržení se pohybuje mezi 1 až 15 sekundami.

Po přeměně dehtu na plyn je reakční produkt, který se skládá v podstatě z H₂, CO, CO₂, N₂ a H₂O, vypouštěn z reaktoru.

Tento plyn má vysokou teplotu, obecně asi kolem 1100 °C, obsahuje popel, saze a sirovodík. Během zplyňování se tvoří z 1 kg dehtu asi 0,05 až 0,20 kg sazí. Aby bylo možno odstranit nečistoty, je plyn po opuštění reaktoru ochlazován. Toto chlazení se provádí účinně vstřikováním vody, páry nebo části již ochlazeného a vyčištěného produkovaného plynu. V souvislosti s tímto vynálesem je chlazení částečné nebo celkové prováděno v regenerátoru, ve kterém se k tvorbě páry využívá odpadního tepla plynů opouštějících reaktor.

Plyn je tímto způsobem ochlazován na teplotu pohybující se v rozmezí 120 až 250 °C.

Obsah pevných látek v chlazeném plynu je udržován na nízké úrovni vhodnou volbou podmínek v reaktoru. Nicméně je však ještě požadováno další snížení obsahu pevných látek, například odsířením a také převedením kysličníku uhelnatého, který je v plynu obsažen, pomocí vody na kysličník uhličitý a vodík. Nakonec je plyn veden do pračky plynu, ve které je propírán kapalinou, nejčastěji vodou. Uspořádání zařízení tohoto typu je popsáno v britském patentu 826 209.

Zpracováním plynu propíráním podle tohoto způsobu je získán plyn, který v podstatě neobsahuje pevné látky a má teplotu 20 až 80 °C. Suchý plyn, který neobsahuje pevné látky, má složení pohybující se v určitých mezích, jak je uvedeno v následující tabulce I.

Tabulka I

složka	% obj.
H ₂	15–50
CO	15–30
CO ₂	7–30
CH ₄	0–5
H ₂ S	0,05–0,5
N ₂ + A	1–55

Tento plyn je ještě dále čištěn, aby byl odstraněn H₂S a popřípadě alespoň část CO₂. Toto čištění je prováděno známým způsobem.

H₂S a CO₂ jsou převážně odstraňovány z plynu použitím ADIP procesu nebo SULFI-

NOL procesu, které jsou popsány v britských patentech 1 444 963, 1 131 989, 965 358, 957 260 a 972 140.

Suchý plyn prostý pevných látek a H_2S má potom následující složení, jak uvádí tabulka II.

Tabulka II

složka	% obj.
H_2	15–50
CO	15–30
CO_2	7–30
CH_4	0–5
H_2S	0,001–0,010
$\text{N}_2 + \text{A}$	1–55

Jak bylo dříve popsáno, dehet se tvoří jako vedlejší produkt při zplyňování uhlí. Tento dehet obvykle obsahuje 1 až 25 % pevných látek, což jsou popel a nepřeveditelné nebo částečně převeditelné částice uhlí.

Poněvadž vysoký obsah pevných látek brání následujícímu zplyňování dehtu, je alespoň část pevných látek odstraněna z části dehtu. Odstranění může být prováděno nějakým vhodným způsobem, dejme tomu usazováním pevných látek z jedné části dehtu do druhé. Nejčastěji jsou pevné látky odstraněny z 25 až 75 % dehtu například usazováním do zbylých 75 až 25 % dehtu. Další vhodný způsob používaný pro odstranění pevných látek z dehtu je propírání dehtu horkou vodou, nejčastěji při 125 °C.

Část dehtu z které byly odstraněny pevné látky, je zvláště vhodné zplyňovat neúplným spalováním.

Část dehtu, z které nebyly odstraněny pevné látky, nebo část, která byla obohacena nečistotami při usazovacím procesu a která nyní obsahuje větší množství pevných látek, než původně obsahovala, je obvykle recirkulována a částečně spalována buď spolu ve směsi s uhlím, nebo samostatně, podle toho, co je požadováno.

V souvislosti s předcházejícím popisem vynálezu je tedy 25 % až 75 % dehtu zplyňováno přímo a 75 % až 25 % dehtu je recirkulováno a částečně spalováno spolu s uhlím.

Jak bylo uvedeno dříve, během zplyňování dehtu částečným spalováním se tvoří saze. Tyto saze jsou z výsledného syntézního plynu oddělovány a část jich je spalována spolu s uhlím, aby byl získán plyn s obsahem H_2 a CO_2 . Pro separaci sazí z plynu jsou nejčastěji používány metody popsané v britských patentech 826 209 a 1 267 896.

Jestliže je část dehtu vytvořená během částečného spalování uhlí recirkulována zpět do procesu částečného spalování uhlí, je výhodné smístit alespoň část sazí s částí dehtu a výslednou směs dehtu a sazí částečně spalovat spolu s uhlím. Přímísení sazí je zejména vhodné používat, když část dehtu obsahuje pevné látky, zejména popel nebo jen

částečně převedené uhlí. Je vhodné používat 3 až 10 hmotnostních částí dehtu na 1 hmotnostní část sazí.

Saze mohou být přímo smíchány s dehtem nebo napřed s vodou a potom s dehtem. V prvním případě je výsledný surový plyn z nedokonalého spalování části dehtu uveden ve styk s další částí dehtu, takže saze jsou převedeny do této části. Surový plyn je v tomto případě napřed ochlazen na teplotu mezi 50 a 200 °C dehet, který je určen pro smíšení se sazemi, má obvykle teplotu v rozmezí 50 až 200 °C. V druhém případě je voda obsahující saze, která má hmotnostní obsah sazí 0,5 % až 10 % a teplotu v rozmezí 100 až 150 °C, uvedena v kontakt s dehtem, který má obvykle teplotu 100 až 150 °C.

V prvním případě je nejčastěji používáno 0,001 m^3 dehtu na Nm^3 plynu s obsahem sazí.

V druhém případě je vhodné míchat 1 m^3 vody s obsahem sazí s 1 m^3 dehtu.

Z 1000 kg uhlí je možné použitím způsobu, který popisuje tento vynález, získat po vysušení a odstranění H_2S a CO_2 1500 až 3300 Nm^3 syntézního plynu, který má následující složení:

složka	% obj.
N_2	30–45
CO	19–24
CH_4	8–30
$\text{N}_2 + \text{A}$	1–45

Vynález bude nyní dále objasněn na následujícím příkladu.

Příklad

Výchozím materiálem bylo uhlí, které mělo následující složení:

složka	% hmotnostní
C	72,95
H	4,88
O	10,78
S	1,36 %
N	1,56 %
popel	8,47

Toto uhlí obsahovalo 34,7 % hmot. těkavých látek a také 2 % hmot. vody. Uhlí bylo převáděno na plyn částečným spalováním spolu s dehtem, který obsahuje určité množství pevných látek a který je recirkulován z následující fáze procesu. Na 1 kg vody a uhlí bez popelu bylo přidáno 0,06 kg dehtu a použito 0,356 kg kyslíku a 1,524 kg páry. Teplota dávkovaného kyslíku byla 250 °C a teplota páry byla 263 °C.

Zplyňování bylo prováděno při teplotě mezi 700 a 1100 °C a při tlaku 4,0 MPa.

Po ochlazení výsledného plynu na 125 °C byl z plynu odstraněn dehet.

Bylo získáno 0,1 kg dehtu z 1 kg uhlí. De-

het obsahoval 15 % hmotnostních pevných látek. Po vysušení měl výsledný plyn následující složení:

složka	% obj.
H ₂	29,3
CO	15,5
CO ₂	31,7
CH ₄	22,1
H ₂ S	0,5
N ₂ + A	0,9

Z 1 kg vody a uhlí bez popelu vzniklo 2,08 Nm³ tohoto plynu.

Pevné látky byly nechány usazovat z 50 procent dehtu do zbývajících částí dehtu. Potom byly obě tyto části dehtu od sebe odděleny. Čistý dehet byl převeden v odděleném reaktoru částečným spalováním s 1,057 kg kyslíku a 2,5 kg páry na kg dehtu na syntézní plyn s obsahem sazí. Teplota při tomto procesu byla 1100 °C a tlak 4,0 MPa.

Surový syntézní plyn byl ochlazen na 180 stupňů Celsia v nepřímém výměníku tepla pomocí vody. Ochlazený plyn byl potom propírán vodou a výsledkem bylo, že obsažené saze byly absorbovány ve vodě. Z 1 kg dehtu vzniklo 0,15 kg sazí.

Suchý syntézní plyn, který neobsahoval saze, měl následující složení:

složka	% obj.
H ₂	48,0
CO	25,2
CO ₂	25,6
H ₂ S	0,2
N ₂ + A	1,0

Z 1 kg dehtu vzniklo 2,57 Nm³ plynu.

Ta část dehtu, do které byly usazeny pevné látky, byla mícháním smíšená s vodou obsahující saze při teplotě 125 °C, čímž byly saze vmíchány do dehtu. Dehet s obsahem sazí a vyčištěná voda byly od sebe odděleny. Směs sazí a dehtu s obsahem pevných látek byla recirkulována do fáze procesu, ve které dochází k částečnému spalování uhlí.

Syntézní plyn získaný přímo z uhlí byl smíchán se syntézním plynem získaným z vyčištěného dehtu. Takto bylo získáno z 1 kg uhlí 2,228 Nm³ suchého syntézního plynu, který měl následující složení:

složka	% obj.
H ₂	30,4
CO	16,1
CO ₂	31,3
CH ₄	20,8
H ₂ S	0,5
N ₂ + A	0,9

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy syntézního plynu neúplným spalováním uhlí pomocí plynu obsahujícího kyslík při teplotě v rozmezí 700 až 1100 °C, během něhož vzniká dehet obsahující tuhé podíly, který se oddělí od plynu, přičemž alespoň část dehtu se zplynuje neúplným spalováním pomocí plynu obsahujícího kyslík při teplotě v rozmezí 1000 až 1500 °C za tlaku v rozmezí 0,1 až 10 MPa, za tvorby sazí, které se oddělí od plynu a alespoň část jich se neúplně spálí spolu s uhlím, vyznačující se tím, že pro zlepšení zplynění dehtu

se z 25 až 75 % dehtu odstraní tuhé podíly usazením ve zbylých 75 až 25 % dehtu, alespoň část dehtu, ze kterého byly odstraněny tuhé podíly, se zplyní neúplným spalováním a alespoň část sazí vzniklých při neúplném spalování dehtu se vpraví do dehtu, v němž se usadily tuhé podíly, a tato směs se neúplně spaluje s uhlím.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že na 1 hmotnostní díl sazí se použije 3 až 10 hmotnostních dílů dehtu.