



12i, 2/06 *Wiss*

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 38970

VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht”

Leuna, Niemiecka Republika Demokratyczna

Kl. 12-i, 1/01

CCAB 2/06

12i, 1/10

Sposób konwertowania tlenku węgla

Patent trwa od dnia 27 sierpnia 1954 r.

Katalityczna przemiana tlenku węgla w gazach przemysłowych za pomocą pary wodnej na dwutlenek węgla i wodór jest przeprowadzana od dawna w wielkim przemyśle i znana pod nazwą konwersji tlenku węgla. Przemiana ta stanowi egzotermiczną reakcję równowagi, w której równowaga jest przesunięta tym dalej w stronę dwutlenku węgla i wodoru im niższa jest temperatura reakcji. Stała równowagi jest w wysokim stopniu zależna od temperatury, w praktyce jednak stosuje się temperaturę powyżej 400°C, gdyż dające się stosować technicznie kontakty umożliwiają pracę tylko powyżej 400°C. W celu daleko idącej konwersji tlenku węgla niezbędny jest znaczny nadmiar pary wodnej np. w celu zmniejszenia zawartości tlenku węgla w gazie wodnym z 30—40% do około 3—4% niezbędna do przemiany ilość pary wodnej musi być trzykrotnie większa od ilości teoretycznej. Od dawna więc dążono do tego, aby podnieść gospodarczość tego procesu i zmniejszyć zużycie pary przez wykorzystanie ciepła zawartego w parze niezużytej. W tym celu wprowadzono tak zwany obieg

kołowy. wody gorącej, w którym ilość pary wodnej przewyższającą niezbędną doprowadzenia reakcji w stanie równowagi stosuje się do otrzymywania gorącej wody, która następnie służy do nasycania gazu surowego poddanego konwersji.

Konwersję przeprowadza się przeważnie w sposób następujący: Gaz wyjściowy zwany „gazem surowym” nawilża się przez natryskiwanie gorącą wodą, to jest nasycza parą wodną. To nasycanie odbywa się w dużych wieżach płuczkowych, które można nazwać jako urządzenia nasycające, odparowujące, nawilżające. Mieszaninę gazu i pary wodnej po dodaniu świeżej pary doprowadza się w wymiennikach ciepłych do temperatury, w której następuje katalityczna przemiana i następnie przepuszcza ponad kontaktem. Jest on utworzony z tlenku żelaza zawierającego tlenek chromu. Konwersja gazu następuje w temperaturze 400—600°C.

Gorący konwertowany gaz, zwany „gazem kontaktowym” przepuszcza się ponownie przez wspomniane już wymienniki ciepłe a następnie przez wieżę służącą jako chłodnica lub

urządzenie odwadniające (odwadniacz) w której gaz ochładza się i większa część nadmiaru niezużytej w reakcji pary wodnej skrapla się i oddziela. Ochłodzenie lub odwadnianie uskutecznia się przez bezpośrednie natryskiwanie mieszaniny gazu i pary wodnej w przeciwprądzie ciepłą wodą, a mianowicie wodą, która odpływa z urządzenia nawilżającego (nawilżacza). Wytwarzająca się przy tym gorąca woda służy do nasycania gazu surowego parą wodną a ochłodzoną przy tym, lecz jeszcze ciepłą wodę stosuje się ponownie do ochłodzenia gazu konwertowanego itd. Ciepła lub gorąca woda jest więc praktycznie utrzymywana stale w całkowicie zamkniętym obiegu kołowym po przez urządzenie nawilżające i odwadniające.

Ten obieg kołowy jest znamieny tym, że temperatura wody odpływającej z nawilżacza i dopływającej do odwadniacza, jest stale jedna i ta sama, jak również temperatura wody odpływającej z odwadniacza i dopływającej do nawilżacza jest jedna i ta sama.

Za pomocą tego rodzaju obiegu kołowego wody gorącej np. przy konwersji gazu surowego zawierającego około 30—35% CO na gaz o zawartości około 3—4% CO do mieszaniny gaz surowy — para wodna, którą przepuszcza się ponad kontaktem doprowadza się parę wodną w ilości wynoszącej w przybliżeniu połowę ilości potrzebnej. Brakującą ilość pary trzeba dodawać dodatkowo jako parę świeżą. Dodaje się ją zwykle do mieszaniny gaz surowy — para wodna przed wymiennikiem cieplnym lub przed kontaktem.

Gaz konwertowany nie może być całkowicie ochłodzony w urządzeniu odwadniającym do pierwotnej temperatury wejściowej gazu surowego, wskutek czego opuszczając urządzenie odwadniające jeszcze ciepły gaz unosi z sobą również parę wodną. Wskutek tego mieszaninę gaz — para wodna przepuszcza się przez tak zwaną chłodnicę końcową, w której para wykrapla się przeważnie przez bezpośrednie natryskiwanie zimną wodą. Ciepło to zostaje stracone.

Tego rodzaju urządzenia konwertujące składają się naogół z pewnej liczby włączonych równolegle zespołów pieców kontaktowych i centralnych urządzeń nawilżających i odwadniających, w których stosuje się wysokie cylindryczne wieże natryskowe, zawierające jako wypełnione kawałki drewna, kształtki ceramiczne itd.

Opisany sposób przy przeróbce gazów zawierających tlenek węgla np. gazu wodnego, stosuje się bądź do wytwarzania mieszaniny azot — wodór do syntezy amoniaku bądź do wytwarzania wodoru do otrzymywania benzyny sposobem uwodornienia pod ciśnieniem wysokim lub do innych celów wielkoprzemysłowych. Przy konwersji tlenek węgla winien ulec przemianie możliwie całkowicie, gdyż gaz do syntezy powinien być wolny od tlenku węgla.

W innych sposobach wielkiego przemysłu chemicznego np. przy syntezie alkoholu, syntezie synolu i w sposobie otrzymywania benzyny metodą Fischera—Tropscha jako gazy do syntezy stosuje się mieszaninę wodoru i tlenku węgla o określonym składzie. Tylko część tlenku węgla zawartego w gazie wyjściowym poddaje się konwersji tak, iż tworzy się gaz o żądanym stosunku wodoru do tlenku węgla, np. jak 2:1. Przy tego rodzaju przemianie wymagania co do równowagi i nadmiaru pary wodnej są stosunkowo umiarkowane. Dotychczas więc ze względu na to, że w tym przypadku stosowanie obiegu wody gorącej nie opłaca się, całą potrzebną do przemiany ilość pary wodnej dodawano do gazu surowego jako parę świeżą.

Aczkolwiek zużycie właściwe pary, to jest zużycie pary na metr sześcienny gazu poddawanego konwersji przy tego rodzaju konwersjach częściowych jest przeważnie umiarkowane, to jednak całkowita ilość potrzebnej pary wodnej jest bardzo znaczna wskutek stosowania do konwersji bardzo znacznych ilości gazów. Już nieznaczne udoskonalenia wykorzystania ciepła prowadzą do znacznych oszczędności. Często więc próbowano zmniejszyć zużycie pary w tego rodzaju konwersjach częściowych i zastąpić ją możliwie gorącą wodą. Większość tych prób jednak zawiodła, wskutek tego, że nie rozporządza się dostatecznie gorącą wodą, która musi być również jeszcze dostatecznie czysta.

Stwierdzono, że katalityczną konwersję tlenku węgla zawartego w gazie wodnym lub innym gazie surowym w celu wytworzenia nadającego się do celów syntezy wysokoprocentowego wodoru przy użyciu obiegu kołowego wody gorącej do nawilżania gazów wyjściowych i odwadniania gazu konwertowanego jest bardzo korzystnie połączyć z jednoczesną częściową konwersją tlenku węgla zawartego w innej ilości gazu surowego służącego do wytwarzania nadającej się do celów syntezy mieszaniny tlenku węgla i wodoru w ten sposób, iż część

wody ciepłej, przepływającej z nawilzacza do odwadniacza stosuje się do nawilżania gazu wodnego w konwersji częściowej.

Sposób objaśnienia tytułem przykładu schematyczny rysunek. W schemacie tym w celu uproszczenia, poszczególne zespoły aparatów są przedstawione tylko jednorazowo. Gaz surowy (gaz wodny) do daleko idącej konwersji zwanej „konwersją główną lub całkowitą” jest ssany przez przewód 1 za pomocą dmuchawy A i tłoczony przez następujące części aparatury. Dopływa on przewodem 2 do nawilzacza B, przepływając go z dołu do góry i płynie dalej przewodem 3 do zespołu kontaktowego C, składającego się z wymiennika ciepłego i pieca kontaktowego. Gaz konwertowany płynie z tyłu wymiennika ciepłego przewodem 4 do odwadniacza D, opuszcza go w górnym jego końcu, płynie przewodem 5 do chłodnicy końcowej E i wreszcie przewodem 6 jest doprowadzony do urządzeń służących do dalszej przeróbki.

Dolne części wież B i D służących jako nawilżacz i odwadniacz są zbudowane jako zbiorniki wodne. Gorąca woda z odwadniacza D za pomocą pompy F i przewodów 7 i 8 doprowadzona jest do wierzchołka nawilzacza B, wskutek czego gaz surowy nasycza się parą wodną. Odpływająca ciepła woda jest doprowadzona za pomocą pompy G i przewodów 9 i 10 do wierzchołka odwadniacza D, i chłodzi w nim gorący gaz konwertowany i przy tym ogrzewa się ponownie.

Za pomocą przewodu 11 do surowego gazu doprowadza się niezbędną parę świeżą. Przewody 12 i 13 oznaczają dopływ i odpływ wody zimnej z chłodnicy końcowej E.

Dmuchała H zasysa przewodem 14 surowy gaz, w którym tylko część tlenku węgla ma być poddana konwersji. W celu przeprowadzenia tej częściowej konwersji gaz tłoczy się przewodem 15 do nawilzacza J, stosowanego według wynalazku, przepływa go z dołu do góry i przewodem 16 dopływa do aparatury kontaktowej K, która jak i zespół C składa się również z wymiennika ciepłego i pieca kontaktowego. Konwertowany gaz płynie przewodem 17 do chłodnicy L, a następnie przewodem 18 do urządzeń służących do dalszej przeróbki. Przewodem 19 doprowadza się świeżą parę. Przewody 20 i 21 oznaczają dopływ i odpływ zimnej wody do chłodnicy L.

Według wynalazku z przewodu 10 pobiera się ciepłą wodę i przewodem 22 doprowadza do wierzchołka nawilzacza I, gdzie zrasza płynący

w przeciwnym kierunku gaz surowy, a następnie za pomocą pompy M i przewodów 23 i 24 tłoczy z powrotem do przewodu 10. Ilość wody ciepłej, która w ten sposób przepływa przez nawilżacz J jako pewnego rodzaju strumień boczny strumienia wody ciepłej głównej konwersji, można regulować i dostosować do ilości gazu w konwersji częściowej.

Dzięki opisanemu sposobowi pracy można znacznie zmniejszyć ilość pary świeżej potrzebnej do konwersji, a przy odpowiednim stosunku ilości gazu konwersji głównej do ilości gazu konwersji częściowej można nawet zaoszczędzić ją całkowicie. Szczególna korzyść tego sposobu polega na tym, że warunki pracy konwersji głównej, chociaż odciąga się ciepło z wody ciepłej nie ulegają zmianie. Ciepła woda do konwersji głównej dopływa do odwadniacza wprawdzie o temperaturze nieco niższej wskutek nasycenia gazu surowego do konwersji częściowej, to jednak osiąga ona w odwadniaczu z powrotem tę samą temperaturę jak bez ochładzania. Przyczyną tego jest okoliczność, że ilość wody dopływającej do odwadniacza jest stosunkowo umiarkowana. Wskutek tego dla temperatury wody przy odpływie jej z odwadniacza, gdzie następuje wyrównanie temperatury wody z gorącym gazem, miarodajnym jest zasadniczo tylko punkt rosy gazu konwertowanego. Punkt ten znajduje się przy dużej zawartości pary wodnej bardzo wysoko, zazwyczaj na poziomie 80—81°C. Położenie punktu rosy powoduje iż osiąga się również prawie stałą temperaturę punktu rosy wody bez względu na to, czy temperatura doprowadzonej do odwadniacza wody jest o parę stopni wyższa lub niższa.

Z drugiej strony gaz kontaktowy z konwersji głównej opuszcza odwadniacz posiadając również niższą temperaturę niż przy użyciu cieplejszej wody i dlatego jest nasycony mniejszą ilością pary wodnej. Ilość ciepła odciągana z obiegu kołowego konwersji głównej i doprowadzana do nasycania gazu surowego do konwersji częściowej jest więc pokrywana jedynie ze strat ciepła nie dających się dotychczas uniknąć, które to ciepło dotychczas było odprowadzane z wodą chłodzącą z konwersji głównej.

Wskutek niższej temperatury gazu i jego mniejszej zawartości pary wodnej przy opuszczaniu odwadniacza trzeba odprowadzać z chłodnicy końcowej mniej ciepła, dzięki czemu zaoszczędza się wodę chłodzącą i energię po-

trzebną do napędu pompy. Praktycznie energia ta osiągnięta dzięki zaoszczędzeniu wody chłodzącej odpowiada ściśle zużyciu energii potrzebnej do dostarczania ciepłej wody do nawilżacza konwersji częściowej.

Sposób według wynalazku nie ogranicza się do konwersji tlenku węgla i gazu wodnego lub innych gazów surowych przeprowadzanej bez ciśnienia. Można go również stosować do konwersji pod ciśnieniem. Temperatury wody są przy tym wyższe odpowiednio do wysokości stosowanego ciśnienia, jak również straty ciepła na ogół większe. Dzięki stosowaniu sposobu według wynalazku istnieje możliwość zmniejszenia w wysokim stopniu tych strat.

W celu praktycznego zastosowania sposobu przytacza się następujący przykład:

Z gazu wodnego, wytworzonego z koksu węgla brunatnego o składzie 42% H_2 , 31% CO , 25% CO_2 i 2% $N_2 + CH_4$ wytwarza się z jednej strony gaz przez konwersję około 90% tlenku węgla, z którego to gazu przez dalszą przeróbkę powstaje 96—97%-owy wodór nadający się do otrzymywania benzyny, z drugiej zaś strony przez konwersję tylko części tlenku węgla, a mianowicie 33%, otrzymuje się gaz nadający się do syntezy metanolu, posiadający w przybliżeniu następujący skład 67% H_2 , 30% CO , 1% CO_2 i 2% $N_2 + CH_4$. Urządzenia do przeprowadzania obu tych konwersji odpowiadają schematowi przedstawionemu na rysunku. Ilość gazu wodnego poddawanego konwersji głównej wynosi 70000 — 80000 m^3 na godzinę a do syntezy metanolu 20000 — 25000 m^3 na godzinę. Gaz wodny nasycy się w nawilżaczu wodą o temperaturze 80°C, oraz opuszcza nawilżacz o temperaturze 78°C. Po dodaniu 40 t pary świeżej (2 atm) na godzinę, mieszaninę gaz — para wodna przepuszcza się przez aparaturę kontaktową, którą opuszcza wykazując temperaturę 160°C. O tej temperaturze dopływa on do odwadniacza, w którym zraszany jest wodą odpływającą z nawilżacza. Temperatura wody wynosi 66°C. Jeżeli wodę tę nie stosuje się do nawilżania gazu wodnego do częściowej konwersji, lecz do odwadniania gazu z konwersji głównej, wówczas gaz ten opuszcza odwadniacz, wykazując temperaturę około 71°C.

Woda ogrzana w odwadniaczu opuszcza go mając temperaturę 80°C. Ilość wody znajdującej się w obiegu wynosi 1400 — 1450 m^3 na godzinę.

Nasycenie gazu wodnego do konwersji częściowej wymagało przed użyciem sposobu według wynalazku dodatku pary świeżej w ilości 4—4,5t na godzinę. Zużycie pary wodnej odpada całkowicie przez odgałęzienie 10 — 15% ciepłej wody z obiegu kołowego wody w konwersji głównej i zastosowanie jej do nawilżania gazu wodnego w dodatkowo zastosowanym nawilżaczu. Nawilżacz ten ma znacznie mniejsze wymiary niż nawilżacz konwersji głównej. Woda, którą doprowadza się do tego mniejszego nawilżacza mającego 66°C ochładza się przez odparowanie do 51°C miesza się ją z powrotem z pozostałą ilością wody, znajdująca się w obiegu kołowym. Wskutek tego temperatura wody w wierzchołku odwadniacza spada do 64°C również temperatura konwertowanego gazu przy odlocie z odwadniacza obniża się do 69°C. Woda odpływająca z odwadniacza osiąga z powrotem temperaturę bliską 80°C tak, że warunki pracy konwersji głównej, a wskutek tego i zużycie pary do tego celu nie ulegało w praktyce żadnej zmianie. Nasycanie gazu konwersji częściowej przy użyciu sposobu według wynalazku przebiega bez dodatku świeżej pary.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób konwertowania tlenku węgla w gazie surowym np. gazie wodnym w celu wytworzenia wysokoprocentowego wodoru do syntezy i do wytwarzania mieszaniny tlenku węgla i wodoru przy użyciu obiegu kołowego gorącej wody do nawilżania gazu surowego i odwadniania gazu konwertowanego, znamienne tym, że część wody ciepłej przepływającej z nawilżacza (B) do odwadniacza (D) używa się do nawilżania gazu surowego, służącego do częściowej konwersji (14 — 18).

VEB Leuna-Werke „Walter-
Ulbricht“

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych

