

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY 101533

**Patent dodatkowy
do patentu _____**

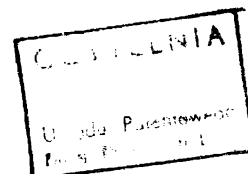
Zgłoszono: 30.04.74 (P. 170726)

Pierwszeństwo: 30.04.73 Szwecja

Zgłoszenie ogłoszono: 02.06.75

Opis patentowy opublikowano: 20.04.1979

**Int. Cl². B01J 8/18
C10B 47/24**



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Boliden Aktiebolag,
Sztokholm (Szwecja)

Sposób przeprowadzania endotermicznych procesów chemicznych i/lub fizycznych w złożu fluidalnym

Przedmiotem wynalazku jest sposób przeprowadzania endotermicznych procesów chemicznych i/lub fizycznych w złożu fluidalnym o wysokiej rezystywności mieszczącym się w komorze reakcyjnej, przy czym co najmniej część energii potrzebnej do przeprowadzenia tego procesu jest wytwarzana elektroindukcyjnie w samym złożu przy zastosowaniu co najmniej jednego wzbudnika, przez który przepuszcza się prąd zmienny i który jest usytuowany na zewnątrz komory reakcyjnej.

Złoże fluidalne jest stosowane w technice do bardzo wielu celów ze względu na dużą szybkość przenikania masy i ciepła, możliwość utrzymywania jednakowej temperatury w złożu i łatwość regulowania jej, a także jego szczególną przydatność do procesów ciągłych.

Przy przeprowadzaniu reakcji endotermicznych w złożu fluidalnym dostarczanie ciepła do złoża jest często problemem. Gdyby można było nagrzewać upłynnione złoże elektrycznie, zakres jego zastosowań w dziedzinie chemii i metalurgii uległby znacznemu zwiększeniu.

Podejmowano próby elektrycznego nagrzewania złoża wieloma różnymi sposobami. Na przykład, znany jest sposób oporowego nagrzewania złoża przez przepuszczanie prądu elektrycznego przez złoże, za pomocą zanurzonych w nim elektrod, albo dostarczanie ciepła pochodzącego z elektrycznych elementów oporowych zanurzonych w złożu.

Znana jest również technika nagrzewania elektroindukcyjnego w zastosowaniu do wymienionego celu. W przypadku stosowania prądu niskiej częstotliwości, ciepło dostarcza się do złoża za pomocą pierścienia metalowego, nagrzewanego indukcyjnie, zanurzonego w złożu albo samą obudowę reaktora nagrzewa się w ten sposób. Znać jest również wytwarzanie ciepła w samym złożu za pomocą indukcji, jakkolwiek w tym przypadku sposób ten wymaga stosowania bardzo wysokiej częstotliwości, a mianowicie częstotliwości przy której głębokość wnikania pola elektromagnetycznego do każdej cząstki złoża jest tego samego rzędu co poprzeczny wymiar tej cząstki.

Znany jest fakt, że przez nałożenie zmiennego pola magnetycznego na pewną masę elektrycznie przewodzącego materiału, można w tej masie indukować prąd wtórny, który ogrzewa tę masę.

Przy takim zastosowaniu indukcyjnego ogrzewania reguła wymiarowania, według Enzyklopedie der chemischen Technologie Ullmann'a, 1951, Tom. I, Strona 875–876 średnica przekroju podgrzanej masy powinna być równa czterokrotnej wielkości głębokości wnikania. Jeśli ta reguła miałaby być zastosowana do warstw o wysokiej rezystywności, to doprowadziłaby ona do nieinteresujących pod względem technicznym i ekonomicznym kombinacji o dużych częstotliwościach oraz/albo wielkich średnicach złoża. Jeśli na przykład reguła ta zostałaby zastosowana przy złożu fluidyzacyjnym o oporności właściwej 6,5 Ohma na metr, to przy częstotliwości 2600 Hz potrzebna byłaby średnica złoża wielkości 100 metrów.

Stwierdzono, że można osiągnąć pomyślne wyniki w aspekcie technicznym i ekonomicznym. Sposób według wynalazku polega na tym, że stosuje się złożo fluidalne zawierające materiał nadający złożu rezystywność w zakresie od 10^{-1} do 10 om m, przy czym stosuje się prąd zmienny o częstotliwości dobranej w zależności od najmniejszego wymiaru poprzecznego (d) powierzchni złoża i od rezystywności (ρ) złoża i utrzymuje się stosunek pomiędzy tym najmniejszym wymiarem poprzecznym (d) a głębokością (δ) wnikania pola elektromagnetycznego, która jest zależna od częstotliwości i rezystywności, w zakresie od 0,2 do 1,5, a korzystnie równą wartości określonej zależnością:

$$\frac{d}{\delta} = k/0,54 - 0,35 \cdot \log_{10} \rho /$$

gdzie k stanowi wartość liczbowa zawartą pomiędzy 1,1 a 1,5 a korzystnie równą w przybliżeniu 1,2. Głębokość wnikania delta określona jest zależnością:

$$\delta = \sqrt{\frac{2\rho}{\omega \cdot \mu}}$$

gdzie ω stanowi częstotliwość kątową pola elektromagnetycznego mierzona w radianach na sekundę, μ stanowi przenikalność magnetyczną (w przypadku materiałów nie magnetycznych wynoszącą $4\pi \cdot 10^{-7}$), a ρ stanowi rezystywność fluidalnego złoża mierzona w om m. Poprzeczny wymiar powierzchni złoża jest mierzony w metrach. Rezystywność złoża ustala się w pewnych granicach przez dobór, między innymi, stopnia fluidyzacji złoża, czynnika fluidyzacyjnego, wielkości cząstek materiału złoża i temperatury złoża.

Stwierdzono, że jest możliwe przeprowadzanie procesów wymienionego typu w złożach fluidalnych, które są bezpośrednio nagrzewane indukcyjnie i które mają wymiary odpowiednie do stosowania procesu na skalę przemysłową bez konieczności stosowania bardzo wysokich częstotliwości. Stwierdzono ponadto, że do indukcyjnego nagrzewania kołowego, złoża fluidalnego o średnicy 7,5 m i zawierającego cząstki koksu o przeciętnym wymiarze równym 0,15 mm, i mające rezystywność równą 6,5 om m, częstotliwość tak niska jak 2600 Hz jest wystarczająca, przy stosunku wysokości do średnicy wbudnika wynoszącym 0,6 : 1.

Stwierdzono, że we fluidalnym złożu można wytwarzać bardzo duże ilości energii stosując pola elektromagnetyczne o zmiennym natężeniu. Straty spowodowane nagrzewaniem indukcyjnym wzbudnika miedziowego sięgały zaledwie kilku procent dostarczanej energii. Tak więc, w złożu kokсовым przykładowo, wytwarzano w przybliżeniu 30 MW przy natężeniu pola wynoszącym tylko 50 kA/m, przy tym straty we wzbudniku miedzianym wynosiły tylko 600 kW, to jest 2% dostarczanej energii.

Ten dobry wynik został osiągnięty przy stosunku średnicy reaktora do głębokości wnikania wynoszącym tylko 0,29 : 1, w porównaniu ze stosunkiem standardowym wynoszącym 2,5 : 1, w przypadku nagrzewania materiału o niskiej rezystywności według znanego stanu techniki. Sprawność elektryczna uzyskana w przypadku stosowania wynalazku jest bardzo wysoka w porównaniu ze znanymi sposobami nagrzewania indukcyjnego.

W porównaniu ze znanymi sposobami dostarczania ciepła do złoża fluidalnego, sposób według wynalazku ma dodatkowe zalety polegające na tym, że w złożu można wytwarzać olbrzymie ilości energii bez obawy miejscowego przegrzania, spowodowanego stosowaniem spalania w złożu albo nagrzewaniem złoża za pomocą ścianki reaktora, elementów grzejnych lub elektrod, ponadto zostaje wyeliminowany problem materiałowy, jaki istniał w przypadku dostarczania ciepła znanymi sposobami, poza tym można stosować prąd o zmiennej, wysokiej częstotliwości, który w przeciwieństwie do poprzednio stosowanych ultra-wysokich częstotliwości, można uzyskać tanim kosztem, a także eliminuje się konieczność stosowania skomplikowanego wyposażenia elektrod i ponoszenia kosztów eksploatacyjnych tychże, uzyskuje się prostą regulację mocy z możliwością automatycznego sterowania temperatury reaktora, reaktor ma prostą konstrukcję, istnieje możliwość lepszego uszczelnienia reaktora, a poza tym istnieje większa dowolność w konstrukcji reaktora.

Zarówno procesy redukcyjne jak i utlenianie mogą być w reaktorze przeprowadzane równocześnie. Na przykład, część ciepła potrzebną do przeprowadzania procesów można dostarczać przez spalanie w reaktorze substancji palnych, zarówno poprzez kontrolowane spalanie ich w samym wsadzie jak i całkowite lub częściowe

spalanie ponad powierzchnią złoża. Substancje palne mogą stanowić gazy ulatujące z fluidalnego złoża i/lub dodatkowe paliwo dostarczane ponad złoże. W tym ostatnim przypadku brak elektrod oraz stosunkowo duża średnica reaktora stanowią poważne zalety, ponieważ można operować wysokimi temperaturami i przenosić znaczne ilości ciepła do powierzchni fluidalnego złoża. W sposobie według wynalazku nie jest konieczne dostarczanie całej potrzebnej ilości ciepła elektroindukcyjnie.

W przypadku spalania substancji palnych w reaktorze, ciepło, które nie zostało pochłonięte przez materiał w komorze reakcyjnej, odzyskuje się w części promiennikowej kółła parowego umieszczonego w pobliżu reaktora, przy czym część promiennikowa jest umieszczona w komorze reakcyjnej ponad złożem, na skutek czego co najmniej część ciepła zawartego w gazach utworzonych w komorze reakcyjnej można wykorzystać do wytwarzania pary lub energii elektrycznej. Niezależnie od tego czy w reaktorze zachodzi spalanie czy nie, zawartość ciepła w gazach opuszczających reaktor może być wykorzystana do wytwarzania energii elektrycznej, np. za pomocą turbiny parowej lub gazowej, a zwłaszcza turbiny napędzanej gorącym powietrzem.

Wytworzoną energię elektryczną można wykorzystać do dostarczania energii do procesów, przy czym energię elektryczną można wytwarzać w postaci prądu zmiennego o częstotliwości stosowanej w danym procesie. Podobnie gorące powietrze napędzające turbinę, może być stosowane w wymienionym procesie spalania w komorze reakcyjnej, umożliwiając uzyskanie w procesie wysokiej sprawności cieplnej.

Sposób według wynalazku jest korzystnie stosowany do krakowania węglowodorów, np. produktów otrzymanych z oleju mineralnego, i równoczesnego wytwarzania z nich koksu ponaftowego, przy czym węglowodory dostarcza się do fluidalnego złoża koksowego w sposób ciągły, w którym to złożu utrzymuje się indukcyjnie temperaturę wystarczającą do krakowania węglowodorów i wytworzenia koksu z nich i z produktów procesu krakowania, przy czym złoże to uzupełnia się w sposób ciągły koksu, podczas gdy odpowiednie ilości koksu usuwa się z komory reakcyjnej w celu utrzymania niezmienniej objętości złoża. Węglowodory korzystnie wtryskuje się do złoża fluidalnego, nagrzewanego indukcyjnie zawierającego koks ponaftowy.

Złoże utrzymuje się w stanie fluidalnym za pomocą gazu, korzystnie zawierającego część gazu opuszczającego reaktor, który to gaz ponownie kieruje się do obiegu, korzystnie w stanie wstępnego podgrzewania. Gaz utworzony podczas procesu krakowania i koksovania może być również użyty do złoża fluidalnego. W niektórych przypadkach ten ostatni gaz może sam wystarczać do upłynniania złoża.

Stałą objętość fluidalnego złoża utrzymuje się albo przez spuszczenie nadmiaru materiału złoża z dna reaktora albo przez zastosowanie urządzenia przelewowego. Na skutek zwiększenia prędkości przepływu gazu przez reaktor koks jest porywany przez gazy odlotowe, z których oddziela się go w oddzielaczu odśrodkowym. Prędkość przepływu gazu przez reaktor może być tak duża, że ilość unoszonego koksu przez gaz będzie większa od ilości wytwarzanego koksu. Nadmiar koksu w takim przypadku kieruje się ponownie z oddzielacza odśrodkowego do złoża.

Zaletą opisanego sposobu względem znanego sposobu wytwarzania koksu ponaftowego jest to, że w zastosowaniu do prostego konstrukcyjnie reaktora, umożliwia uzyskanie wysokiej wydajności objętościowej. Dalszą zaletą tego sposobu jest to, że umożliwia on swobodny dobór temperatury koksovania. Poprzez zastosowanie odpowiedniej kombinacji wysokiej temperatury i czasu obróbki można doprowadzić np. do odsiarczania wytwarzanego koksu ponaftowego.

Sposób ten można również stosować do usuwania niepożądanych substancji z koksu ponaftowego wytwarzanego innymi sposobami, np. do oczyszczania takiego koksu z siarki. W tym przypadku, koks ponaftowy wprowadza się korzystnie w sposób ciągły do fluidalnego złoża zawierającego koks oczyszczony, przy czym ilość ciepła wytwarzanego indukcyjnie w złożu, temperaturę złoża i czas obróbki materiału w złożu dobiera się tak, że uzyskuje się żądany efekt oczyszczania. Oczyszczony koks usuwa się z reaktora w sposób ciągły utrzymując nie zmienioną objętość złoża. Gaz fluidyzacyjny, korzystnie wstępnie ogrzany może zawierać gaz obojętny dla koksu lub wódór.

Sposób według wynalazku korzystnie stosuje się również do krakowania węglowodorów ciężkich. W tym przypadku stosuje się trwałe złoże fluidalne, nagrzewane indukcyjnie, zawierające cząstki metalu mającego właściwości katalityczne względem reakcji krakowania. Węglowodory ciężkie wprowadza się do złoża w sposób ciągły: np. wtryskuje się je do złoża, które jest utrzymywane w stanie upłynnionym za pomocą co najmniej gazów utworzonych w złożu w czasie procesu krakowania. Złoże może być również utrzymywane w stanie fluidalnym za pomocą wodoru, który reaguje z węglowodorami ciężkimi tworząc nowe węglowodory bogatsze w wódór. Te węglowodory opuszczają złoże w postaci gazowej i są odzyskiwane w znany sposób na zewnątrz reaktora. Jako czynnik krakujący i upłynniający może być również stosowana para wodna.

Zaletą tego sposobu krakowania jest to, że umożliwia on przetworzenie dużych ilości materiału w reaktorze

o stosunkowo małej objętości, na skutek dużej szybkości przebiegania reakcji w fluidalnym złożu, równocześnie układ nagrzewania indukcyjnego umożliwia proste rozwiązanie konstrukcyjne problemu dostarczania ciepła do reaktora.

Inną dziedziną zastosowania sposobu według wynalazku, jest piroliza materiałów organicznych w postaci stałej, np. węgla brunatnego, lub kalcynowania takich materiałów jak np. antracytu.

Materiał przeznaczony do pirolizy lub kalcynowania wprowadza się w sposób ciągły do złoża, które zawiera koks lub produkty kalcynowane, powstałe w czasie procesu. Złoże nagrzewa się indukcyjnie co najmniej do temperatury, w której materiał wprowadzony do złoża ulega rozkładowi tworząc koks lub produkty kalcynowane i uwolnione węglowodory, doprowadzane do reakcji z suchymi pozostałościami w celu wytrącania węgla, tworzenia materiału uzupełniającego złoże, lekkich węglowodorów i/lub wodoru. Gazy stosowane do fluidyzacji złoża, korzystnie zawierają gaz ulatujący z reaktora i zawracany do złoża w stanie korzystnie wstępnego ogrzania. Gaz utworzony w czasie pirolizy jest korzystnie również stosowany do fluidyzacji złoża. W pewnych przypadkach, ten ostatni gaz może sam wystarczać do fluidyzacji złoża. Stałą objętość złoża utrzymuje się przez usuwanie z niego materiału, np. w sposób opisany w odniesieniu do sposobu wytwarzania koksu ponaftowego. Otrzymane produkty węglowe lub koksove stosuje się korzystnie, np. do wytwarzania brykietów.

Sposób według wynalazku stosuje się korzystnie do wytwarzania koksu lub węgla z paliw stałych o słabych właściwościach koksowniczych, np. z węgla brunatnego lub z różnego rodzaju odpadów, np. trocin. Istotną korzyścią uzyskaną przez to, jest to, że nie tworzy się ani smoła ani żadne inne niedogodne, zwykle występujące produkty destylacji.

W przypadku stosowania sposobu według wynalazku do kalcynowania antracytu uzyskuje się produkt, który ma bardzo dobrą jednorodność i którego właściwości można łatwo zmieniać, dzięki jednorodnemu nagrzewaniu złoża w całej jego objętości.

Sposób według wynalazku stosuje się również do redukowania czynnika gazowego i/lub tak zwanej karburyzacji tego czynnika, przy czym powoduje się przechodzenie gazu przez złoże a równocześnie złoże fluidalne nagrzewa się indukcyjnie. Czynniki gazowy doprowadza się do zetknięcia z reduktorem, w zależności od wyboru, w obecności katalizatora procesu redukcji i/lub karburyzacji, a złoże utrzymuje się w temperaturze, w której następuje reakcja reduktora z tym czynnikiem. Jako przykład stosowania tego sposobu należy podać regenerację gazu pochodzącego z pieca do wytopiania żelaza gąbczastego. Gaz ten zawiera, między innymi CO, H₂, CO₂ i H₂O. Te ostatnie dwa gazy przetwarza się w CO i H₂ zgodnie z powyższym, po czym gaz kieruje się powtórnie do pieca do wytopiania żelaza gąbczastego. Zaletą tego sposobu, ponad sposoby stosowane w urządzeniach do karburyzacji wyposażonych w elektrody, jest niski koszt wytwarzania, możliwość użycia paliw wtórnych w postaci stałej oraz zasadniczo, usunięcie ograniczenia jakim jest wielkość reaktora.

W jednym z przykładów stosowania sposobu według wynalazku stosuje się złoże z materiału kokсового, stanowiące równocześnie wspomniany reduktor i zużywające się w czasie procesu. Zużyty koks zastępuje się przez doprowadzenie do złoża materiału organicznego w postaci stałej, ciekłej lub gazowej, przy czym złoże utrzymuje się w temperaturze co najmniej umożliwiającej utworzenie koksu przez pirolizę tego materiału i krakowanie gazów stanowiących produkt pirolizy. Na skutek zużywania się koksu tworzy się popiół. Złoże utrzymuje się korzystnie w temperaturze, w której popiół aglomeruje w stosunkowo grube ziarno, które na skutek większego ciężaru w stosunku do koksu zbiera się na dnie reaktora, skąd usuwa się je w sposób przerywany lub ciągły.

W innym przykładzie stosowania sposobu według wynalazku złoże stanowi korzystnie materiał metaliczny, zwłaszcza materiał mający właściwości katalityczne względem reakcji redukowania i/lub karburyzacji. W dalszym przykładzie, złoże zawiera cząstki materiału pokryte węglem. Warstwa węgla czyni cząstki zdolnymi do przewodzenia prądu i nadaje im właściwości redukcyjne. Warstwa węgla zużywa się progresywnie, lecz można ją uzupełniać przez dodawanie węglowodorów, z których w czasie krakowania wytrąca się węgiel. Przykładem zastosowania obu tych sposobów równocześnie jest reformowanie gazu naturalnego, przy czym powoduje się reagowanie gazu z parą wodną.

Sposób według wynalazku stosuje się również, korzystnie do redukowania tlenków, zwłaszcza tlenków metali z grupy żelazowców lub materiałów zawierających tlenowe związki miedzi. Tlenki metalu w postaci drobnych cząstek zdolnych do fluidyzacji wprowadza się do złoża nagrzewanego indukcyjnie, zawierającego głównie koks. Koks zużywa się progresywnie i jest zastępowany, korzystnie, przez materiał organiczny w postaci stałej, ciekłej lub gazowej, wprowadzany do złoża, które utrzymuje się w temperaturze umożliwiającej tworzenie się koksu przez pirolizę i krakowanie materiału organicznego, w czasie których to procesów wytrąca się węgiel.

W przykładzie stosowania sposobu według wynalazku temperaturę steruje się w taki sposób, że powoduje się aglomerację zredukowanego metalu w granulki, które na skutek większego ciężaru w stosunku do złoża koksowego zbierają się na dnie komory reakcyjnej, skąd usuwa się je w sposób przerywany lub ciągły, w zależności od wyboru, wraz z popiołem koksowym zaglomerowanym w odpowiedni sposób. Ten przykład stosowania sposobu według wynalazku ma zastosowanie zwłaszcza w odniesieniu do grupy żelazowców.

W drugim przykładzie stosowania sposobu według wynalazku temperaturę w fluidalnym złożu steruje się w taki sposób, że zredukowany metal topi się i zbiera się na dnie komory reakcyjnej, skąd spuszcza się go, w zależności od wyboru, wraz z żużlem. Wraz z redukcją tlenku żelaza, żelazo nawęgli się w pewnym stopniu przy zetknięciu ze złożem koksowym, na skutek czego obniża się jego temperatura topnienia.

W trzecim przykładzie stosowania sposobu według wynalazku, tlenki metalu wprowadza się do komory reakcyjnej od dna reaktora w stanie takiego rozdrobnienia, że są unoszone poprzez złożę za pomocą gazu fluidalnego, ulegają równoczesnej redukcji i opuszczają złożę w stanie zredukowanym wraz z gazami pochodzącymi ze złoża, przy czym zredukowany materiał oddziela się od gazu, np. w oddzielnym osadniku. Złożę koksowe utrzymuje się w temperaturze niższej od temperatury istotniejszej aglomeracji zredukowanego materiału.

W czwartym przykładzie sposobu według wynalazku tlenek metalu doprowadza się do powierzchni fluidalnego złoża, w postaci zgranulowanej do ziarnistości umożliwiającej przechodzenie tlenku metalu w dół poprzez złożę, w czasie którego ulega redukcji, przy czym złożę koksowe progresywnie zużywa się. Następnie, zredukowany materiał spuszcza się z reaktora od strony dolnej złoża, korzystnie, w stanie oddzielania od koksu.

Gaz, utworzony w złożu na skutek pirolizy i krakowania materiału organicznego dostarczanego do niego, stosuje się do fluidyzacji złoża koksowego w wymienionym procesie redukcji.

Główną zaletą, przewyższającą znane sposoby redukowania tlenków metalu w upłynnionym złożu, wynikającą z zastosowania sposobu według wynalazku w zastosowaniu do redukowania tlenków metalu, jest uniknięcie spiekania jakie występuje w znanych sposobach, lub też w sposobie według wynalazku spiekania przebiegu w sposób kontrolowany.

W niektórych przypadkach, sposób według wynalazku jest korzystnie stosowany do redukowania tlenków metalu, zwłaszcza tlenków żelaza w złożu nagrzewanym indukcyjnie, upłynnionym, zawierającym głównie proszek lub granulki metalowe. Tlenki metalu dostarcza się do złoża wraz ze składnikiem redukującym w postaci stałej, ciekłej lub gazowej i doprowadza się do reakcji w złożu, kiedy to tworzą się gazy stanowiące produkty reakcji oraz metal w postaci proszku lub granulek, przy czym proszek i granulki metalu usuwa się z reaktora z szybkością dostateczną do utrzymania stałej objętości złoża. Niebezpieczeństwo spiekania się metalowych cząstek złoża może być wyeliminowane przez stosowanie nagrzewania indukcyjnego według wynalazku, na skutek tego, że sposób ten umożliwia regulowanie temperatury w wąskich granicach.

Endotermiczną syntezę związków organicznych lub nieorganicznych przeprowadza się korzystnie, według wynalazku w złożu fluidalnym, w którym elektroindukcyjnie utrzymuje się temperaturę dostateczną do wywołania reakcji syntezy, w zależności od wyboru, w obecności materiału oddziałującego katalitycznie na reakcję syntezy. Materiał ten korzystnie zawiera proszek lub granulki metalowe i równocześnie stanowi złożę nagrzewane elektroindukcyjnie. Ponadto, gaz potrzebny do fluidalnego złoża, korzystnie, zawiera wyłącznie lub w części składniki dostarczane do złoża. Związki nieorganiczne, które są produkowane w ten sposób stanowią węgliki, azotki i chlorki. Przykładem syntezy organicznej jest wytwarzanie węglowodorów, np. etylenu w wyniku reakcji wodoru w postaci gazowej ze złożem koksowym nagrzewanym indukcyjnie, przy czym wysoką wydajność wytwarzanych węglowodorów uzyskuje się przez odpowiedni dobór temperatury złoża i czasu obróbki materiału w tym złożu.

Sposób według wynalazku jest objaśniony przykładowo, na podstawie rysunku, na którym fig. 1 przedstawia reaktor do wytwarzania koksu ponaftowego, fig. 2 — reaktor do redukowania i/lub karburyzowania czynnika gazowego, a fig. 3—5 reaktory do redukowania tlenków metalu.

Na figurze 1 jest przedstawiony reaktor 10 zaopatrzony w otwór wlotowy 11 gazu, otwór wylotowy 12 gazu i ruszt 13 do podtrzymywania złoża 14 materiału fluidalnego, umieszczonego w reaktorze. Na wysokości złoża 14 reaktor jest otoczony przez wzbudnik 15, który jest połączony ze źródłem prądu zmiennego, nie przedstawionego na rysunku. Węglowodory, np. ciężkie frakcje węglowodorowe otrzymane w procesie krakowania oleju mineralnego, wtryskuje się w sposób ciągły do złoża 14 poprzez rury 16.

W złożu 14 zawierającym głównie koks utrzymuje się temperaturę, w której węglowodory dostarczane do złoża w stanie wstępnego nagrzania krakują się tworząc nowy koks wraz z palnymi produktami gazowymi, które wraz z gazem fluidyzacyjnym opuszczają reaktor przez otwór wlotowy 12. Gazy te mogą być stosowane jako paliwo. W zależności od wyboru, część gazów, korzystnie w stanie gorącym, kieruje się powtórnie do reaktora 10

przez otwór wlotowy 11 w celu upłynnienia materiału złoża. Produkty gazowe powstałe w czasie procesu krakowania również powodują upłynnienie materiału złoża i w niektórych przypadkach w takim stopniu, że przerywa się doprowadzanie gazu poprzez otwór wlotowy 11.

Czas obróbki materiału w stanie stałym w złożu i temperaturę złoża dobiera się tak, aby otrzymać suche pozostałości po wprowadzanych do reaktora węglowodorach, o żądanej jakości. Na przykład, czas obróbki i temperaturę złoża dobiera się tak, aby otrzymać koks oczyszczony z siarki.

Koks spuszcza się ze złoża poprzez przewód wlotowy 17 z taką samą szybkością z jaką w złożu tworzy się nowy koks, przy czym górna otwarta końcówka tego przewodu jest usytuowana na wysokości żadanego położenia powierzchni górnej złoża 14.

Na figurze 2 oznaczenia liczbowe 10–13 i 16 mają to samo znaczenie co na fig. 1. Poprzez otwór wlotowy 11 wprowadza się gaz przeznaczony do redukowania i karburyzowania, np. gaz stosowany do redukowania tlenków metalu, zawierającego CO , H_2 , CO_2 i H_2O . Gaz, korzystnie wstępnie podgrzany, wprowadza się do reaktora 10, w którym upłynnia on materiał złoża. Węglowodory stosowane w procesie redukcji i karburyzacji wprowadza się do złoża 14 przez przewody 16. W tym przykładzie, złożo 14 zawiera cząstki metalu pokryte węglem i oddziaływujące katalitycznie na proces redukcji i karburyzacji. Węgiel pokrywający cząstki metalu, który zużywa się w czasie procesu redukcji i karburyzacji uzupełnia się przez utrzymywanie temperatury złoża, umożliwiającej wytrącanie węgla w procesie pirolizy węglowodorów dostarczanych przez przewód 16 i krakowania gazu otrzymanego w procesie pirolizy węglowodorów.

Na figurze 3 oznaczenia liczbowe 10–13, 15 i 16 mają to samo znaczenie co na fig. 1 i 2. Materiał zawierający tlenek metalu, np. tlenek żelaza w postaci cząstek fluidalnych, wprowadza się do dolnej części złoża 14 przez przewód 16, przy czym złożo 14 zawiera głównie koks wraz z reduktorem, korzystnie w postaci węglowodorów stosowanych do redukowania materiału zawierającego tlenek metalu. Jeżeli reduktor stanowi gaz, dostarcza się go do złoża przez przewód 11 zamiast przewodu 16. Temperaturę w reaktorze 10 dobiera się w taki sposób, by węglowodory wprowadzane do reaktora ulegały pirolizie i krakowaniu tworząc koks, a zredukowany metal, w zależności od wyboru wraz z popiołem kokсовым aglomerował w większe granulki, które na skutek większego ciężaru w porównaniu z materiałem złoża opadają poprzez złożo tworząc warstwę 18 stosunkowo gruboziarnistego materiału, który usuwa się z reaktora poprzez przewód 19. Materiał spuszcza się przez przewód 19 z szybkością umożliwiającą zachowanie zasadniczo stałej objętości złoża w komorze reakcyjnej.

Na figurze 4 oznaczenia liczbowe 10–16, 18 i 19 mają to samo znaczenie, co na fig. 3, na której górna część reaktora 10 stanowi część promiennikowa kotła parowego, nie przedstawionego na rysunku. Górną część reaktora stanowi płaszcz 20 termoizolacyjny, przez który przepływa woda lub para wodna. Tlenek metalu przeznaczony do redukowania wraz z koksem lub węglem w postaci cząstek fluidalnych doprowadza się do górnej powierzchni złoża poprzez współosiowe przewody zasilające 21, wystające na zewnątrz. W zależności od wyboru węglowodory wtryskuje się do złoża 14 przez przewód 16. Podobnie, składnik upłynniający, który może stanowić gaz redukujący, wprowadza się poprzez przewód wlotowy 11. Temperaturę w reaktorze dobiera się w sposób opisany w odniesieniu do fig. 3, na skutek czego w reaktorze tworzy się dolna warstwa 18; stosunkowo gruboziarnistego materiału stanowiącego zredukowany metal i możliwie również zaglomerowany popiół kokсовый. Materiał gruboziarnisty spuszcza się przez przewód 19 z szybkością umożliwiającą zachowanie zasadniczo stałej objętości złoża w komorze reakcyjnej. Gazy palne utworzone w czasie procesów redukcji spala się dostarczając powietrze i w zależności od wyboru dodatkowego paliwa poprzez przewody 22 ponad złożo 14 do komory reakcyjnej, przy czym ciepło otrzymane w procesie spalania składa się na energię dostarczoną do procesu.

Na figurze 5 oznaczenia liczbowe 10, 12, 14–16 i 19–22 mają zasadniczo to samo znaczenie co na fig. 4. Na fig. 5 jest przedstawione urządzenie do przeprowadzania procesu redukcji w sposób podobny do opisanego w odniesieniu do fig. 4. W tym przykładzie jednak, temperaturę w reaktorze 10 dobiera się tak, że otrzymuje się zredukowany metal w postaci ciekłej w strefie 23 usytuowanej na dnie reaktora, z której to strefy spuszcza się go przez przewód 19. Przez przewód zasilający 21, oprócz tlenku metalu i suchego reduktora, do komory redukcyjnej wprowadza się składniki żużłotwórcze i oczyszczające. Materiał złoża utrzymuje się w stanie upłynnionym głównie za pomocą gazu otrzymanego w procesie redukcji. Dodatkowy czynnik fluidyzacyjny, np. ciekłe węglowodory, gaz redukujący lub obojętny wprowadza się przez przewód 16 powyżej strefy 23.

Przykład I. Złożo fluidalne o średnicy 7,0 m i wysokości około 5,0 m utrzymywano w temperaturze około 1200°C w reaktorze typu przedstawionego na fig. 1. W celu upłynnienia złoża zawierającego cząstki koksu o przeciętnym wymiarze 0,15 mm reaktor, poprzez jego dno, zasilano gazem lekko redukującym, o temperaturze zbliżonej do temperatury złoża przy wydatku 2000 $\text{Nm}^3/\text{godzinę}$. Olej mineralny o zawartości 85% wagowych węgla, 10% wagowych wodoru i 3% wagowych siarki wtryskiwano do złoża w ilości około 115 ton na dobę.

Koks w ilości około 40 ton na dobę i zawartości siarki mniejszej niż 0,1% wagowych odbierano z górnej części złoża, w tym samym czasie około 128000 Nm³ gazu zawierającego krakowe produkty gazowe o zawartości 25% objętościowych wodoru i pozostałości w postaci niższych węglowodorów wydalało z reaktora wraz z gazem fluidyzacyjnym. Część tego gazu spalano częściowo i kierowano powtórnie do reaktora w postaci lekko redukującego gazu stosowanego do upłynnienia złoża nagrzewanego elektroindukcyjnie, doprowadzając do niego energię w ilości 120 MWh/24 h przy częstotliwości 2600 Hz za pomocą wzbudnika otaczającego reaktor na wysokości fluidalnego złoża, i mającego średnicę wynoszącą 7,5 m, a wysokość 4,5 m. Energia ta wystarczała do utrzymywania temperatury złoża i do tworzenia koksu ponaftowego.

Przykład II. Złoże fluidalne o średnicy 2,0 m i wysokości około 1,8 m utrzymywano w temperaturze około 1100°C w reaktorze typu przedstawionego na fig. 2. Około 4500 Nm³/godzinę gazu otrzymanego z pieca do wytopienia żelaza gąbczastego, o zawartości około 40% objętościowych CO₂, 10% objętościowych H₂O i szczątkach H₂ i CO wprowadzano do reaktora poprzez jego dno, przy czym temperatura gazu wynosiła 900°C, w celu upłynnienia materiału złoża zawierającego cząstki koksu o przeciętnym wymiarze 0,4 mm. Około 190000 Nm³ na dobę gazu o zawartości 52% objętościowych H₂, 45% objętościowych CO i szczątki CO₂ i H₂O ulatywało z reaktora. Olej typu Bunker C wtłaczano do złoża, w ilości 36 ton na dobę w celu zastąpienia koksu zużytego na skutek redukcji gazu upłynniającego. Energię w ilości 137 MWh na dobę dostarczano do złoża elektroindukcyjnie przy częstotliwości 36,5 kHz za pomocą wzbudnika otaczającego reaktor na wysokości fluidalnego złoża o średnicy 2,5 m i wysokości 1,5 m. Energia ta była wystarczająca do utrzymywania temperatury złoża, redukcji gazu upłynniającego i tworzenia koksu ponaftowego z oleju.

Przykład III. Złoże fluidalne o średnicy 7,0 m i wysokości około 5,0 m utrzymywano w temperaturze około 1050°C w reaktorze typu przedstawionego na fig. 3. Około 20000 Nm³ na godzinę gazu obojętnego wprowadzano w temperaturze 900°C przez dno do reaktora w celu upłynnienia materiału złoża stanowiącego cząstki koksu o przeciętnym wymiarze 0,15 mm. Tlenek żelaza, zawierający 65% wagowych Fe, i o przeciętnym wymiarze cząstek zasadniczo równym przeciętnemu wymiarowi cząstek koksu doprowadzano w sposób ciągły do dolnej części złoża w ilości około 150 ton na dobę wraz z pyłem węglowym w ilości 35 ton na dobę, zawierającym około 30% wagowych części lotnych i 12% wagowych popiołu. Żelazo gąbczaste w ilości około 100 ton na dobę i o łącznej zawartości żelaza wynoszącej 97% wagowych i zawartości węgla około 1% wagowego, wprowadzano do złoża od spodu wraz z 4 tonami na dobę zaglomerowanego popiołu. 23000 Nm³ na godzinę gazu zawierającego około 4% objętościowych CO ulatywało w reaktorach. Energię w ilości 110 MWh na dobę dostarczano do złoża elektroindukcyjnie przy częstotliwości 2600 Hz za pomocą wzbudnika otaczającego reaktor na wysokości złoża fluidalnego i mającego średnicę 7,5 m i wysokość 4,5 m. Energia ta była wystarczająca do utrzymywania temperatury złoża i zaspokojenia zapotrzebowania na energię reakcji koksovania i redukcji. Ilość pyłu węglowego dostarczanego do złoża była wystarczająca do zastąpienia koksu zużytego na skutek redukcji.

Przykład IV. W procesie redukcji opisanej w przykładzie III stosowano reaktor typu przedstawionego na fig. 4. Gaz opuszczający złożo spalano w komorze reakcyjnej ponad złożem dostarczając powietrze do tego gazu. Zapotrzebowanie na energię elektryczną spadło do 99 MWh na dobę.

Przykład V. W procesie redukcji opisanym w przykładzie III stosowano reaktor typu przedstawionego na fig. 5 i temperaturę złoża wynoszącą około 1400°C. Stopioną surówkę w ilości 98 ton na dobę i o zawartości węgla wynoszącej około 2% wagowych spuszczano z dna reaktora wraz ze stopionym żużlem w ilości około 5 ton na dobę. Gaz opuszczający złożo spalano w sposób opisany w przykładzie IV. Zapotrzebowanie na energię elektryczną sięgało 120 MWh na dobę.

Przykład VI. Przy wytwarzaniu etylenu przez krakowanie węglowodorów stosowano złożo fluidalne o średnicy 2,0 m i wysokości około 1,8 m, i utrzymywano w tym złożu temperaturę wynoszącą około 1200°C w reaktorze typu przedstawionego na fig. 2. Około 4000 Nm³ na godzinę węglowodorów zawierających zasadniczo etan w temperaturze około 900°C, dostarczano przez dno do reaktora w celu upłynnienia materiału złoża stanowiącego granulki niklu pokrytego srebrem, o przeciętnej średnicy wynoszącej 0,10 mm. Około 180000 Nm³ na dobę gazu zawierającego krakowe produkty gazowe o zawartości około 47% objętościowych etylenu i 47% objętościowych wodoru ulatywało z reaktora. Energię w ilości 110 MWh na dobę dostarczano do złoża elektroindukcyjnie przy częstotliwości 5000 Hz za pomocą wzbudnika otaczającego reaktor na wysokości złoża fluidalnego i mającego średnicę wynoszącą 2,5 m i wysokość wynoszącą 1,5 m. Energia ta wystarczała do utrzymywania temperatury złoża i zaspokojenia zapotrzebowania na energię reakcji krakowania.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób przeprowadzania endotermicznych procesów chemicznych i/lub fizycznych w złożu fluidalnym o wysokiej rezystywności mieszczącym się w reaktorze, przy czym co najmniej część energii potrzebnej do przeprowadzania tego procesu wytwarza się elektroindukcyjnie w samym złożu za pomocą co najmniej jednego wzbudnika, przez który przepuszcza się prąd zmienny i który jest usytuowany na zewnątrz komory reakcyjnej, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się złożo fluidalne zawierające materiał nadający złożu rezystywność w zakresie 10^{-1} do 10 om m, przy czym częstotliwość prądu zmiennego dobiera się w zależności od najmniejszego wymiaru poprzecznego (d) powierzchni złoża i od rezystywności (ρ) złoża, a ponadto utrzymuje się stosunek pomiędzy tym najmniejszym wymiarem poprzecznym (d) a głębokością (δ) wnikania pola elektromagnetycznego, określoną przez częstotliwość i rezystywność, w zakresie 0,2 do 1,5, przy czym stosunek ten jest korzystnie równy wartości określonej zależnością:

$$\frac{d}{\delta} = k (0,54 - 0,35 \cdot \log_{10} \rho)$$

gdzie k stanowi wartość liczbowa zawartą pomiędzy 1,1 a 1,5, a korzystnie równą w przybliżeniu 1,2.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że część ciepła potrzebną do procesu dostarcza się do komory reakcyjnej przez spalanie w niej substancji palnych.

3. Sposób według zastrz. 2, z n a m i e n n y t y m, że w komorze reakcyjnej ponad złożem fluidalnym spala się substancję palną, przy czym część ciepła potrzebną do przeprowadzania procesów doprowadza się do złoża poprzez promieniowanie cieplne gazów spalinowych.

4. Sposób według zastrz. 3, z n a m i e n n y t y m, że ciepło wytworzone przez spalanie substancji palnych a nie pochłonięte przez materiał w komorze reakcyjnej odzyskuje się w tej komorze w części promiennikowej kotła parowego umieszczonej w pobliżu reaktora.

5. Sposób według zastrz. 1, albo 2, albo 3, albo 4, z n a m i e n n y t y m, że co najmniej część ciepła zawartego w gazach utworzonych w komorze reakcyjnej wykorzystuje się do wytwarzania pary lub energii elektrycznej za pomocą turbiny parowej, gazowej lub napędzanej gorącym powietrzem.

6. Sposób według zastrz. 5, z n a m i e n n y t y m, że wytworzoną energię elektryczną wykorzystuje się do zasilania procesu w energię cieplną.

Fig. 1

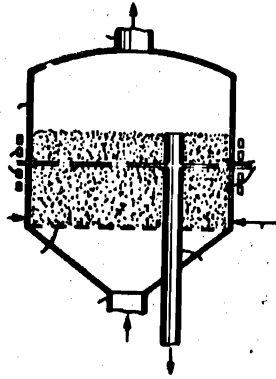


Fig. 2

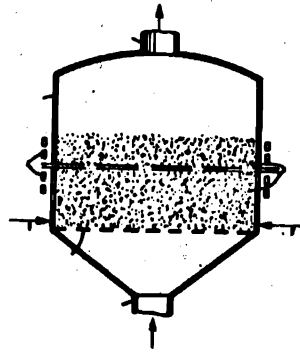


Fig. 3

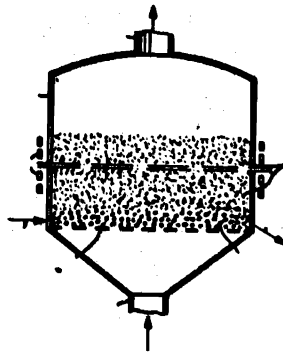


Fig. 4

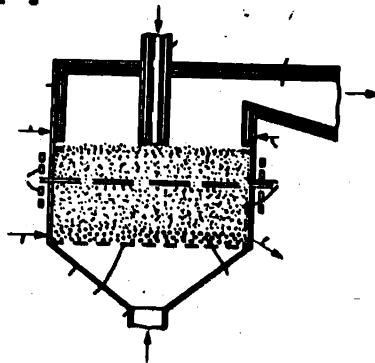


Fig. 5

