

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 23.11.76 (P. 193860)

Pierwszeństwo: 17.03.76 Stany Zjednoczone
Ameryki

Int. Cl.² C10J 3/46

Zgłoszenie ogłoszono: 26.09.77

Opis patentowy opublikowano: 10.03.1980

Twórca wynalazku: Leonard Seglin

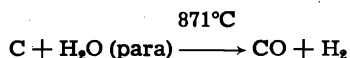
Uprawniony z patentu: FMC Corporation, Filadelfia (Stany Zjednoczone
Ameryki)

Sposób zgazowywania węgla zawierającego popiół

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób zgazowywania stałych materiałów węglistych w fluidalnym złożu.

Gaz syntezowy jest ważnym surowcem, z którego wytwarza się na skalę przemysłową różne produkty chemiczne. Gaz ten jest mieszaniną wodoru z tlenkiem węgla i wytwarza się go poddając gorący węgiel działaniu pary wodnej na drodze reakcji zwanej reakcją gazu wodnego, która przebiega zgodnie z następującym schematem:



Gaz syntezowy poddawany katalitycznemu procesowi w temperaturze 204—593°C można przeprowadzać w metan lub w surogat naturalnego gazu, znany w energetyce i technologii paliw pod nazwą SNG. Prowadzono już liczne badania w celu opracowania praktycznego sposobu wytwarzania SNG, przy użyciu jako produktu pośredniego gazu syntezowego otrzymanego przez zgazowywanie węgla lub materiałów węglistych.

Jeden ze znanych sposobów wytwarzania gazu syntezowego polega na tym, że parę wodną prowadzi się przez fluidalne złożo węglatego materiału. W procesie tym para wodna styka się bardzo dokładnie z silnie rozdrobnionym węglem, dzięki czemu osiąga się wysoką sprawność procesu. Aczkolwiek zastosowanie techniki fluidyzacji stanowi postęp w procesie wytwarzania gazu syntezowego, to jednak i w tym sposobie doprowa-

2

dzanie ciepła niezbędnego dla silnie endotermicznej reakcji pary wodnej z węglem jest trudne do zrealizowania. Wprawdzie prostym rozwiązaniem jest doprowadzenie powietrza razem z fluidyzującą parą wodą i spalanie części węgla, ale wówczas otrzymany gaz syntezowy zawiera azot. Zamiast powietrza można stosować czysty tlen, ale podwyższa to znacznie koszt procesu.

W celu uniknięcia tych wad wewnętrznego spalania w generatorze gazu syntezowego proponowano też wycofywać pewną ilość stałego materiału węglatego ze strefy gazyfikacji i dzielić ją na 2 odrębne strumienie. Jeden z tych strumieni spala się w strefie spalania, a drugi prowadzi się poprzez gorące gazy spalinowe i zawraca do reaktora razem ze świeżym materiałem węglistem w postaci stałej, uzyskując w ten sposób w zasadzie całkowitą ilość ciepła niezbędnego do prowadzenia reakcji pomiędzy węglem i parą wodną. Taki układ jest znany z opisu patentowego St. Zj. Am. nr 3 440 177.

Niepożądanym objawem towarzyszącym fluidalnemu zgazowywaniu węgla jest wytwarzanie się drobnych cząstek, które uchodzą z fluidalnego reaktora razem z gazem syntezowym i albo się je traci, albo odzyskuje i zawraca do procesu, co jednak powoduje dodatkowe koszty. Poza tym, nagromadzanie się drobnych cząstek zmusza do zmniejszania prędkości gazu w reaktorze, a tym samym ogranicza całkowitą wydajność procesu.

Korzystnym sposobem jest spalanie tych drobnych cząstek w celu uzyskiwania ciepła niezbędnego do prowadzenia reakcji pary wodnej z węglem. W takim procesie, znanym z brytyjskiego opisu patentowego nr 1312 860, drobne cząstki węgla, oddzielone od gazu syntezowego, wprowadza się do odżużlającej komory spalania, w której spala się je, uzyskując ciepło dla gazogeneratora. Gorące gazy spalinowe stosuje się do porywania i dyspergowania zawracanego strumienia stałego materiału węglatego z gazogeneratora, a równocześnie do bardzo szybkiego ogrzewania tego strumienia do żądanej temperatury. Zazwyczaj przenoszenie ciepła trwa tylko ułamek sekundy, przy czym czas stykania się nie powinien być dłuższy niż parę sekund (2—3 sekundy), aby uniknąć strat węgla powodowanych przez reakcję węgla z dwutlenkiem węgla i parą wodną w porwanych gazach spalinowych. W celu utrzymania układu w równowadze cieplnej trzeba odprowadzać ze złoża pewną ilość węgla i spalać razem z drobnymi cząstkami. Jako węglowy reagent stosuje się silnie rozdrobniony węgiel wypalony, otrzymywany przy fluidalnym zwęglaniu węgla mineralnego, opisanym w opisie patentowym St. Zj. Am. nr 3 375 175.

Prowadząc taki proces w dużym urządzeniu próbnym stwierdzono, że w gazogeneratorze nagromadza się popiół, ponieważ pewna ilość stopionego popiołu jest porywana z komory spalania w postaci drobnych kropeł żużla, który zawraca się do gazogeneratora z cyrkulującym strumieniem wypalonego węgla. Ten i inny materiał o dużej zawartości popiołu ma tendencję do nagromadzania się na dnie gazogeneratora. Stwierdzono również, że drobne cząstki tego wypalonego węgla zawierają w przybliżeniu taką samą ilość popiołu jak świeży węgiel wypalony, doprowadzany do gazogeneratora. Ponieważ rozdrobniony węgiel wypalony ma znacznie mniejszy niż doprowadzany do układu węgiel wypalony, przeto ilość popiołu usuwanego z układu przez spalanie w komorze spalania rozdrobnionego zwęglonego materiału węglatego jest mniejsza niż ilość popiołu w doprowadzanym materiale węglistym. Poza tym, popiół powinien być usuwany, w celu utrzymania równowagi popiołu w układzie. Można to skutecznie przez wycofywanie strumienia węgla wypalonego z gazogeneratora. Jednakże czyniąc to usuwa się również węgiel (pierwiastek), a jego ilość, która może być użyta jest uwarunkowana wymaganiami cieplnymi układu.

Przedmiotem wynalazku jest sposób zgazowywania węgla zawierającego popiół za pomocą pary wodnej w gazogeneratorze o fluidalnym złożu, w którym drobne cząstki węgla oddzielone od gazu syntezowego spala się w odżużlającej komorze spalania, gazy spalinowe stosuje się do dyspergowania węgla zawracanego z fluidalnego złoża w gazogeneratorze, w celu ogrzania tego zawracanego strumienia, który następnie oddziela się od gazów spalinowych w celu ograniczenia jego reakcji z tymi gazami, po czym zawraca do fluidalnego złoża w gazogeneratorze, aby w ten sposób dostarczyć ciepła niezbędnego dla reakcji zgazowywania, przy czym nagromadzanie się popiołu w gazogene-

natorze reguluje się podczas doprowadzania dodatkowo ciepła do reakcji gazyfikacji.

Cechą sposobu według wynalazku jest to, że z fluidalnego złoża w gazogeneratorze odprowadza się drugi strumień zwęglonego materiału węglatego, rozdziela ten strumień na część o dużej zawartości popiołu i część o małej zawartości popiołu, część o dużej zawartości popiołu wprowadza się do komory spalania i spala razem z drobnymi cząstkami, zaś część o małej zawartości popiołu wprowadza się do fluidalnego złoża w gazogeneratorze, przy czym ten drugi strumień węglatego materiału odprowadza się z prędkością co najmniej tak dużą, aby z fluidalnego złoża w gazogeneratorze odprowadzana była ilość popiołu równa ilości popiołu wprowadzanego do gazogeneratora razem z świeżym surowcem.

Prędkość strumienia węgla odprowadzanego z gazogeneratora i poddawanego rozdzielaniu może być równa najmniejszej prędkości niezbędnej do utrzymania równowagi popiołu, to znaczy, że trzeba z układu odprowadzać tyle popiołu, ile go doprowadza się razem z świeżym węglem poddawany zgazowywaniu. Korzystnie jest jednak, gdy prędkość odprowadzania i rozdzielania była znacznie wyższa od tej najmniejszej prędkości, gdyż wówczas zawartość popiołu w złożu ulegnie wyraźnemu obniżeniu, w wyniku czego, dzięki zwiększonej zawartości węgla w złożu, sprawność gazogeneratora ulegnie wyraźnemu zwiększeniu.

Wynalazek opisano poniżej w odniesieniu do rysunku, który przedstawia schemat procesu prowadzonego sposobem według wynalazku. Zgodnie z wynalazkiem, ciepło niezbędne dla fluidalnej gazyfikacji dostarcza się korzystnie przez spalanie najbardziej rozdrobnionego materiału wytwarzanego w tym procesie, dzięki czemu doprowadzając pewną ilość ciepła równocześnie reguluje się ilość drobnych cząstek. Resztę niezbędnego ciepła dostarcza się przez spalanie strumienia węgla o zwiększonej zawartości popiołu, otrzymanego przez rozdzielanie zawracanego strumienia węgla z gazogeneratora na część o dużej zawartości popiołu i część o małej zawartości popiołu, przy czym tą drogą zawraca się do gazogeneratora.

Produkty spalania drobnych cząstek węgla i frakcji węgla i zwiększonej zawartości popiołu miesza się ze strumieniem węgla zawracanym z gazogeneratora, ogrzewając w ten sposób ten zawracany strumień do temperatury dostatecznie wysokiej tak, że po zawróceniu tego strumienia do gazogeneratora uzyskuje się w nim ilość ciepła niezbędną do prowadzenia reakcji pary wodnej z węglem. Czas stykania się gazów spalinowych z zawracanym strumieniem węgla jest krótki, aby ograniczyć możliwie najbardziej reakcje węgla z dwutlenkiem węgla i parą wodną w tych gazach spalinowych.

Ciepło dostarczane przez drobne cząstki nie wystarcza dla uzyskania równowagi ciepła, toteż trzeba je dodatkowo uzupełniać przez spalanie węgla odprowadzanego z masy fluidalnego złoża. Stosując znane sposoby rozdzielania, strumień węgla wycofany z gazogeneratora można rozdzielać na frakcję o większej zawartości popiołu i frakcję o mniejszej zawartości popiołu. Spalanie

frakcji o większej zawartości popiołu daje tę korzyść, że zwiększa się stężenie węgla w gazogeneratorze, dzięki czemu wzrasta sprawność gazogeneratora. Frakcję o mniejszej zawartości popiołu zwraca się do fluidalnego złoża gazogeneratora. Ilość węgla wycofywanego ze złoża zależy od ilości węgla niezbędnego do spalania, od sprawności urządzenia do oddzielania popiołu od węgla i od ilości popiołu, którą należy usunąć, a ta zaś zależy od zawartości popiołu i rodzaju węgla.

Jak uwidoczniło na rysunku, gazogenerator 1 zawiera złożo 2 wypalonego węgla, otrzymanego przez fluidalne zwęglanie surowca węglatego w sposób podany w powołanym wyżej opisie patentowym St. Zj. Am. nr 3 375 175. Złożo to jest utrzymywane na siatce za pomocą fluidyzującego strumienia przegrzanej pary wodnej. Wypalony węgiel wprowadza się do gazogeneratora 1 bezpośrednio przewodem 3 lub w postaci produktu zwracanego przewodem 12, jak opisano niżej.

W gazogeneratorze 1 gorący wypalony surowiec węglisty reaguje z parą wodną doprowadzaną przewodem 4, dając gaz syntezowy, składający się głównie z tlenku węgla i wodoru, ale zawierający również pewną ilość tlenosiarczku węgla, dwutlenku węgla i gazów siarkowych (siarkowodor). Gazy te, unoszące zawieszinę stałego węgla, prowadzi się przez układ cyklonów, w celu oddzielania stałych substancji od wytworzonego gazu. Większe cząstki stałe oddziela się w pierwszym cyklonie 5 i zwraca do gazogeneratora, a cząstki drobniejsze oddziela się w drugim cyklonie 6 i przewodami 7 i 8 prowadzi do komory spalania 9. Spalanie tych najdrobniejszych cząstek w komorze spalania 9 zapobiega nagromadzeniu się ich w układzie i umożliwia uniknięcie dużych urządzeń odpylających, a tym samym zmniejsza koszty inwestycji i eksploatacji. Równocześnie zaś, takie selektywne usuwanie drobnych cząstek umożliwia zachowanie odpowiedniej wielkości cząstek w złożu 2, dzięki czemu przez to złożo można prowadzić gaz z dużą prędkością, nie powodując wydmuchiwania stałych części złoża. Z drugiego cyklonu 6 przewodem 10 odprowadza się wytworzony gaz.

Komora do spalań 9 stanowi korzystnie urządzenie udłużające, w którym popiół zawarty w paliwie poddawany zgazowywaniu jest usuwany w postaci stopionego żużla, nie zawierającego węgla. Przez spalanie drobnych cząstek usuwa się wszystkie popioły wydmuchiwane z gazogeneratora, ale jak podano wyżej, nie wystarcza to do zapobieżenia nagromadzeniu się zbyt dużej ilości popiołu w gazogeneratorze. Zgodnie z wynalazkiem, tę zawartość popiołu reguluje się odprowadzając przewodem 11 zwęglony materiał węglisty z gazogeneratora i rozdzielając go w rozdzielaczu 12 na frakcję o małej zawartości popiołu, którą przewodem 13 zwraca się jak wspomniano wyżej do gazogeneratora 1 i na frakcję o dużej zawartości popiołu, kierowaną przewodem 8 do komory spalania 9.

Proces spalania w komorze 9 prowadzi się za pomocą powietrza, korzystnie ogrzanego do temperatury 538°C. Gorące gazy spalinowe z komory 9 poddaje się zetknięciu ze strumieniem stałych cząstek paliwa pobieranych przewodem 14 z dolnej części gazogeneratora 1, po czym ogrzane cząstki zwraca się przewodem 15 do gazogeneratora 1. Czas stykania się tych cząstek z gazami spalinowymi reguluje się tak, aby zwracane cząstki stałe mogły zaabsorbować ze spalin dostateczną ilość ciepła, ale równocześnie aby wykluczyć w zasadzie możliwość reakcji tych cząstek z dwutlenkiem węgla i parą wodną w gazach spalinowych.

Jeżeli np. zwracane cząstki stałe mają być ogrzane do temperatury 1038°C i gazy spalinowe wchodzące do strefy mieszania się ze stałymi cząstkami mają temperaturę około 2204°C, wówczas wystarcza stykanie się gazów spalinowych ze stałymi cząstkami paliwa w ciągu mniej niż 0,1 sekundy. W celu ograniczenia reakcji dwutlenku węgla i pary wodnej w gazach spalinowych z węglem zawartym w paliwie, ten czas stykania się w wymienniku ciepła (linia przerywana w komorze 9) powinien wynosić tylko parę sekund, korzystnie mniej niż 3 sekundy. Ogrzane cząstki stałe zwracane do gazogeneratora 1 stanowią źródło ciepła niezbędnego dla reakcji.

Urządzenie stosowane w procesie prowadzonym zgodnie z wynalazkiem może być korzystnie stosowane razem z urządzeniem opisanym w powołanym wyżej opisie patentowym St. Zj. Am. nr 3 375 175.

Rozdzielanie węglatego materiału w rozdzielaczu 12 może być prowadzone dowolnymi znanymi sposobami, np. metodą fluidalnego złoża. Prędkość fluidyzacji dobiera się tak, aby cięższa frakcja o dużej zawartości popiołu opadała, a frakcja lżejsza, o małej zawartości popiołu, unosiła się ku górze. Frakcję o dużej zawartości popiołu stosuje się jako paliwo w komorze spalań, a frakcję o małej zawartości popiołu zwraca do gazogeneratora. Można też stosować inne sposoby rozdzielania, takie jak rozdzielanie magnetyczne, hydrauliczne lub wibracyjne, stosowane przy wzbogacaniu rud.

Przykład I. W przykładzie tym wykazuje się nagromadzenie się popiołu przy prowadzeniu procesu znanym sposobem. Sposobem nieciągłym prowadzi się szereg prób zgazowywania wyjściowego produktu węglatego, zawierającego 22,1% wagowych popiołu. Warunki procesu i wyniki podano w tablicy 1. Wyniki te świadczą o tym, że w miarę kontynuowania gazyfikacji zawartość popiołu w fluidalnym złożu wzrasta.

Tablica 1

Warunki procesu			Analiza produktu wyjściowego % wagowe					Uwagi
czas (godziny)	tempera- tura °C	ciśnienie KG/cm ²	po- piół	C	H	N	S	
0	871	3,5	22,1	73,5	0,8	0,9	2,7	45,4 kg produktu wyjściowego
1,3	871	3,5	31,3	66,8	0,6	0,3	1,0	24,5 kg złoża w gazogeneratorze
1,3	871	3,5	19,2	76,4	0,8	0,8	2,8	12,2 kg drobnych cząstek paliwa
3,5	871	3,5	51,2	47,5	0,4	0,2	0,7	13,3 kg złoża w gazogeneratorze
3,5	871	3,5	24,1	71,8	0,8	0,8	2,6	13,1 kg drobnych cząstek paliwa

Przykład II. W przykładzie tym ilustruje się regulowanie nagromadzenia się popiołu przy prowadzeniu procesu sposobem według wynalazku. Węglisty surowiec o składzie podanym w przykładzie I, w ilości 45,36 kg/godzinę, wprowadza się do gazogeneratora pracującego w temperaturze 871°C i pod ciśnieniem 3,5 kG/cm². Proces prowadzi się w ciągu 10 godzin. Skład złoża w gazogeneratorze i skład drobnych cząstek paliwa podano w tablicy 2. Do gazogeneratora wprowadza się w ciągu 1 godziny 10,02 kg popiołu, a równocześnie odprowadza się taką samą ilość, mianowicie 4,85 kg w postaci drobnych cząstek i 1,0 kg w postaci paliwa niezbędnego dla wyrównania ilości ciepła oraz 4,17 kg w paliwie, które trzeba odprowadzić w celu wyrównania zawartości popiołu.

Przy takim odprowadzaniu w gazogeneratorze znajduje się około 2,5 raza więcej popiołu niż w surowym produkcie wprowadzanym. Należy też zauważyć, że dla utrzymania równowagi popiołu w układzie trzeba by tracić w ciągu 1 godziny 3,31 kg węgla (9,9% całkowitej ilości wprowadzanej i 10,9% ilości węgla zgazowywanego). Straty tej unika się odzyskując złoże w gazogeneratorze i utrzymując to złoże nieco powyżej najniższej prędkości, niezbędnej dla fluidyzacji, przy czym frakcję o dużej zawartości popiołu uzyskuje się w postaci produktu opadającego, zaś frakcję o małej zawartości popiołu otrzymuje się w postaci produktu przeniesionego. Strumienie i ich skład podano w tablicy 3.

Tablica 2

	Skład w % wagowych					Ilość w kg/godzinę		
	popiół	C	H	N	S	razem	popiół	węgiel
Złoże w gazogeneratorze	55,0	43,8	0,4	0,2	0,6			
Drobne cząstki do komory spalania	22,5	73,1	0,8	0,9	2,7	21,32	4,85	15,87
Ze złoża w gazogeneratorze do komory spalania zgodnie z potrzebą zasilania	55,0	43,8	0,4	0,2	0,6	1,81	1,0	0,81
Odprowadzanie z gazogeneratora w celu utrzymania równowagi popiołu	55,0	43,8	0,4	0,2	0,6	7,57	4,17	3,31

Tablica 3

	Skład w % wagowych					Ilość w kg/godzinę		
	popiół	C	H	N	S	razem	popiół	węgiel
Ze złoża gazogeneratora do zwiększania zawartości popiołu	55,0	43,8	0,4	0,2	0,6	12,25	6,76	5,35
Frakcja opadająca, kierowana do komory spalania	85,7	13,5	0,1	0,1	0,2	6,03	5,17	0,81
Frakcja unoszona, kierowana do gazogeneratora*)	25,5	73,0	0,6	0,3	0,9	6,21	1,59	4,53

*) Ten dodatkowy strumień trzeba odzyskiwać, gdyż krople stopionego popiołu są porywane przez gazy ulatujące z komory spalania.

Przykład III. Przykład ten wykazuje uzyskiwaną zgodnie z wynalazkiem zwiększoną wydajność urządzenia. W przykładzie tym przepływ paliwa z gazogeneratora do fluidalnego złoża stosowanego do zwiększania zawartości popiołu zwiększa się z 12,25 kg/godzinę do 45,36 kg/godzinę, dzięki czemu uzyskuje się wyniki podane w tablicy 4.

wanego do zwiększania zawartości popiołu zwiększa się z 12,25 kg/godzinę do 45,36 kg/godzinę, dzięki czemu uzyskuje się wyniki podane w tablicy 4.

Tablica 4

	Skład w % wagowych					Ilość w kg/godzinę		
	popiół	C	H	N	S	razem	popiół	węgiel
Ze złoża gazogeneratora do zwiększania zawartości popiołu	31,9	66,4	0,5	0,3	0,8	45,36	14,47	29,94
Frakcja opadająca, kierowana do komory spalania	85,7	13,5	0,1	0,1	0,2	6,03	5,17	0,82
Frakcja unoszona, kierowana do gazogeneratora	23,7	74,5	0,6	0,3	0,9	39,33	9,30	29,30

Zawartość węgla w złożu w gazogeneratorze wzrasta z 43,8% do 66,4% i proporcjonalnie wzrasta wydajność procesu zgazowywania, mianowicie o 52%.

Stosując jeszcze wyższe prędkości przepływu można jeszcze bardziej zmniejszyć zawartość popiołu w złożu. Prędkości te dobiera się z punktu widzenia gospodarności, a mianowicie uwzględniając stosunek kosztów zwiększonych przy stosowaniu wyższej prędkości do zwiększonej przy tym wydajności.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób zgazowywania węgla zawierającego popiół za pomocą pary wodnej w gazogeneratorze z fluidalnym złożem, w którym drobne cząstki węgla oddzielone od wytworzonego gazu syntezowego spala się w odzūżlającej komorze spalania, otrzymane gazy spalinowe stosuje się do dyspergowania części węgla zawracanego z fluidalnego złoża w gazogeneratorze, w celu ogrzania tego zawracanego strumienia, który następnie oddziela się od gazów spalinowych w celu ograniczenia jego reakcji z tymi gazami, po czym zawraca do fluidalnego złoża w gazogeneratorze, dostarczając tym samym ciepło niezbędne dla reakcji zgazowywania, przy czym nagromadzanie się popiołu w gazogeneratorze reguluje się podczas doprowa-

dzania dodatkowo ciepła do reakcji gazyfikacji, **znamienny tym**, że z fluidalnego złoża w gazogeneratorze odprowadza się drugi strumień zwęglonego materiału węglatego, rozdziela ten strumień na część o dużej zawartości popiołu i część o małej zawartości popiołu i pierwszą z tych części wprowadza się do komory spalania i spala razem z drobnymi cząstkami, zaś drugą z tych części wprowadza się do fluidalnego złoża w gazogeneratorze, przy czym ten drugi strumień materiału węglatego odprowadza się z prędkością co najmniej tak dużą, aby z fluidalnego złoża w gazogeneratorze odprowadzana była ilość popiołu równa ilości popiołu wprowadzanego do gazogeneratora razem ze świeżym surowcem.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że drugi strumień węgla odprowadza się z prędkością znacznie większą od tej, jaka jest niezbędna w celu usunięcia z układu popiołu przy prędkości, z jaką jest on wprowadzany do układu.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że drugi strumień odprowadzany rozdziela się wprowadzając go do złoża utrzymywanego w stanie fluidalnym przy prędkości nieco większej od jego prędkości fluidyzacji i uzyskuje frakcję o dużej zawartości popiołu jako frakcję opadającą, a frakcję o małej zawartości popiołu uzyskuje się z materiału unoszonego.

