



MINISTERSTWO EDUKACJI  
NARODOWEJ



**Zofia Jakubiak**

## **Wytwarzanie i oczyszczanie surowego gazu syntezowego 311[31].Z4.03**

**Poradnik dla ucznia**

**Wydawca**  
**Instytut Technologii Eksploatacji – Państwowy Instytut Badawczy**  
**Radom 2006**

Recenzenci:

dr Maciej Mikina

mgr inż. Roman Poturalski

Opracowanie redakcyjne:

mgr inż. Małgorzata Urbanowicz

Konsultacja:

dr inż. Bożena Zając

Korekta:

Poradnik stanowi obudowę dydaktyczną programu jednostki modułowej 311[31].Z4.03 „Wytwarzanie i oczyszczanie surowego gazu syntezowego” zawartego w modułowym programie nauczania dla zawodu technik technologii chemicznej 311[31].

Wydawca

Instytut Technologii Eksploatacji – Państwowy Instytut Badawczy, Radom 2006

---

„Projekt współfinansowany ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego”

# SPIS TREŚCI

<b>1. Wprowadzenie</b>	3
<b>2. Wymagania wstępne</b>	5
<b>3. Cele kształcenia</b>	6
<b>4. Materiał nauczania</b>	7
<b>4.1. Składniki surowego gazu syntezowego. Wykorzystanie wodoru, tlenu węgla oraz ich mieszanin w procesach rafineryjnych w syntezie amoniaku, w syntezach organicznych</b>	7
4.1.1. Materiał nauczania	7
4.1.2. Pytania sprawdzające	9
4.1.3. Ćwiczenia	9
4.1.4. Sprawdzian osiągnięć	10
<b>4.2. Technologia wytwarzania gazu syntezowego metodą zgazowania</b>	11
4.2.1. Materiał nauczania	11
4.2.2. Pytania sprawdzające	17
4.2.3. Ćwiczenia	17
4.2.4. Sprawdzian postępów	18
<b>4.3. Schemat ideowy powiązań wytwórni zasadniczych i instalacji pomocniczych w zakładzie zgazowania węgla. Absorpcyjne odsiarczanie surowego gazu z procesów zgazowania</b>	19
4.3.1. Materiał nauczania	19
4.3.2. Pytania sprawdzające	20
4.3.3. Ćwiczenia	20
4.3.4. Sprawdzian postępów	22
<b>4.4. Dwustopniowe odsiarczanie gazu ziemnego z gazociągów</b>	23
4.4.1. Materiał nauczania	23
4.4.2. Pytania sprawdzające	25
4.4.3. Ćwiczenia	25
4.4.4. Sprawdzian postępów	27
<b>4.5. Chemizm konwersji metanu z parą wodną</b>	28
4.5.1. Materiał nauczania	28
4.5.2. Pytania sprawdzające	29
4.5.3. Ćwiczenia	30
4.5.4. Sprawdzian postępów	31
<b>4.6. Wytwarzanie surowego gazu syntezowego w procesie konwersji wysoko metanowego gazu ziemnego z parą wodną</b>	32
4.6.1. Materiał nauczania	32
4.6.2. Pytania sprawdzające	34
4.6.3. Ćwiczenia	34
4.6.4. Sprawdzian postępów	36
<b>4.7. Korygowanie składu gazu syntezowego</b>	37
4.7.1. Materiał nauczania	37
4.7.2. Pytania sprawdzające	40
4.7.3. Ćwiczenia	40
4.7.4. Sprawdzian postępów	42
<b>5. Sprawdzian osiągnięć</b>	43
<b>6. Literatura</b>	48

# 1. WPROWADZENIE

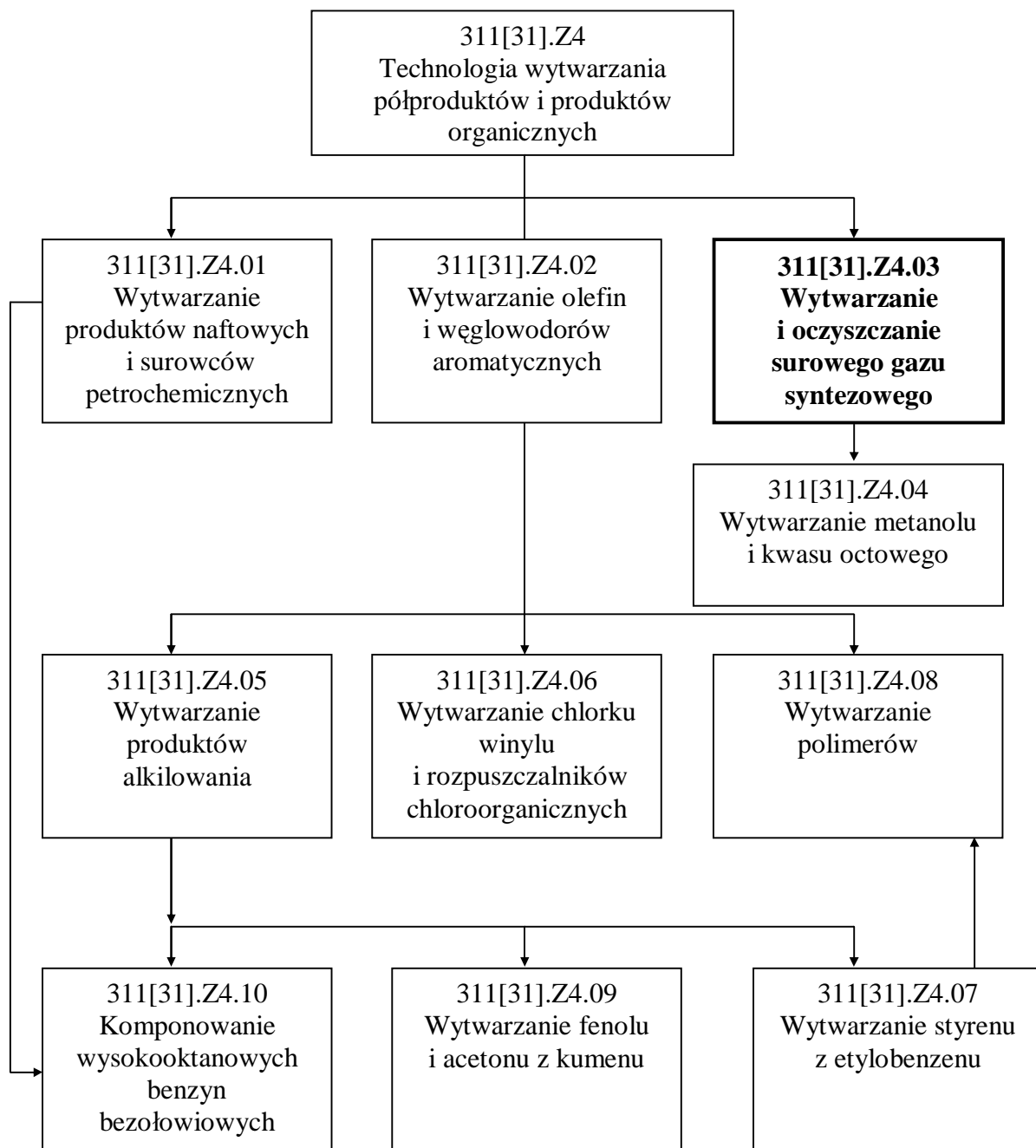
Poradnik będzie Ci pomocny w przyswajaniu wiedzy o surowcach, metodach wytwarzania gazu syntezowego, oczyszczania i zastosowania surowego gazu syntezowego.

W poradniku zamieszczono:

1. Wymagania wstępne, czyli wykaz niezbędnych umiejętności i wiedzy, które powinieneś mieć opanowane, aby przystąpić do realizacji tej jednostki modułowej.
2. Cele kształcenia, które powinieneś osiągnąć w wyniku procesu kształcenia.
3. Materiał nauczania (rozdział 4), który umożliwi Ci samodzielne przygotowanie się do wykonania ćwiczeń i zaliczenia sprawdzianów. Obejmuje on wiadomości, pytania sprawdzające, ćwiczenia, sprawdzian postępów.
4. Sprawdzian osiągnięć umożliwi Ci sprawdzenie Twoich umiejętności ukształtowanych podczas realizacji tej jednostki modułowej.
5. Literaturę.

## **Bezpieczeństwo i higiena pracy**

W czasie pobytu w zakładzie przemysłowym, w sterowniach i na terenie instalacji przemysłowych musisz przestrzegać regulaminów, przepisów bhp i higieny pracy oraz instrukcji przeciwpożarowych.



Schemat układu jednostek modułowych

## 2. WYMAGANIA WSTĘPNE

Przystępując do realizacji programu jednostki modułowej, powinieneś umieć:

- korzystać z różnych źródeł informacji,
- czytać tekst ze zrozumieniem,
- zapisywać równania reakcji,
- wykonywać obliczenia stechiometryczne,
- obliczać wydajność reakcji,
- stosować podstawowe pojęcia fizyczne: absorpcja, desorpcja,
- stosować pojęcia: proces egzotermiczny, endotermiczny,
- wskazać czynniki wpływające na równowagę podanej reakcji odwracalnej,
- określić wpływ katalizatora na szybkość reakcji chemicznej,
- dokonać selekcji i analizy informacji podanych w formie wykresów, tablic,
- posługiwać się dokumentacją techniczną i technologiczną,
- konstruować schematy ideowe

### 3. CELE KSZTAŁCENIA

W wyniku realizacji programu jednostki modułowej, powinieneś umieć:

- rozróżnić pojęcia: surowy gaz syntezowy, gaz syntezowy o składzie potrzebnym w określonych syntezach, konwersja, stopień konwersji,
- zaprojektować proste schematy ideowe wskazujące możliwości wytwarzania surowego gazu syntezowego z różnych surowców,
- określić różnice w procesach zgazowania węgla, zgazowania ciężkich półproduktów i pozostałości z przeróbki ropy naftowej,
- uzasadnić konieczność odsiarczania surowego gazu syntezowego otrzymywanego w procesach zgazowania oraz gazu ziemnego z gazociągów przed jego konwersją na gaz syntezowy,
- zinterpretować chemizm wytwarzania surowego gazu syntezowego przez katalityczną konwersję metanu z parą wodną,
- scharakteryzować budowę i zasady działania aparatów i urządzeń stosowanych w procesie wytwarzania surowego gazu syntezowego przez katalityczną konwersję metanu z parą wodną,
- posłużyć się uproszczonym schematem technologicznym wytwarzania surowego gazu syntezowego przez katalityczną konwersję metanu z parą wodną,
- określić kierunki wykorzystania poszczególnych składników surowego gazu syntezowego,
- scharakteryzować powiązania technologiczne między wytwórniami gazu syntezowego metodą zgazowania a zintegrowanymi z nimi kompleksami instalacji wytwarzania siarki odzyskiwanej,
- zaprojektować schematy ideowe różnych wariantów technologicznych korygowania składu surowego gazu syntezowego,
- scharakteryzować proces katalitycznej konwersji tlenku węgla z parą wodną,
- przedstawić budowę i zasadę działania reaktora katalitycznej konwersji tlenku węgla z parą wodną,
- określić sposoby regulacji parametrów wytwarzania i oczyszczania surowego gazu syntezowego,
- określić wpływ wytwórni gazu syntezowego na stan środowiska przyrodniczego,
- określić cel oczyszczania gazu syntezowego,
- ocenić stopień zagrożenia środowiska pracy podczas eksploatacji urządzeń wytwórni gazów syntezowych,
- zastosować zasady bhp, ochrony ppoż. oraz ochrony środowiska obowiązujące na stanowiskach pracy.

## 4. MATERIAŁ NAUCZANIA

### 4.1. Składniki surowego gazu syntezowego. Wykorzystanie wodoru, tlenku węgla oraz ich mieszanin w procesach rafineryjnych, syntezie amoniaku, w syntezach organicznych

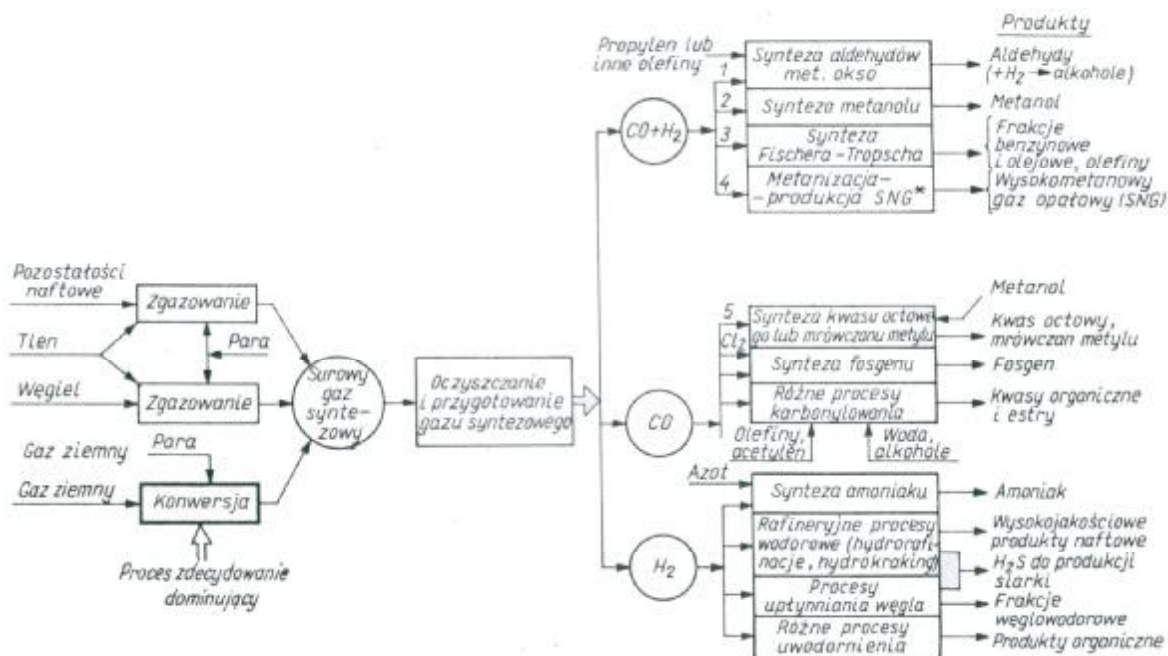
#### 4.1.1. Materiał nauczania

Gaz syntezowy jest surowcem stosowanym do produkcji wielu związków organicznych jak również do produkcji amoniaku. Surowy gaz syntezowy jest mieszaniną zawierającą jako podstawowe składniki: tlenek węgla(II) i wodór w ilości około 80% objętościowych oraz tlenek węgla(IV). W zależności od metody produkcji gazu syntezowego i rodzaju zastosowanego surowca gaz ten może zawierać dodatkowo: azot, metan, związki siarki. Surowcami stosowanymi do produkcji gazu syntezowego są:

- węgiel,
- pozostałości naftowe,
- gaz ziemny.

Gaz syntezowy jest źródłem następujących półproduktów chemicznych:

- tlenku węgla(II),
- wodoru,
- mieszaniny  $m\text{H}_2 + n\text{CO}$  o różnym stosunku molowym zależnym od przeznaczenia surowego gazu.



Rys. 1. Metody produkcji i kierunki zastosowania gazu syntezowego [4]



Wodór wyodrębniony z gazu syntezowego stanowi ważny surowiec zarówno dla przemysłu nieorganicznego (synteza amoniaku, procesy metalurgiczne), jak i dla przemysłu organicznego.

W przemyśle organicznym największe ilości wodoru wykorzystuje się w przemyśle rafineryjno-petrochemicznym do:

- hydrowodowania różnych frakcji naftowych,
- hydroodsiarczania oleju napędowego,
- hydrokrakingu destylatów próżniowych,
- hydroodsiarczania gudronu.

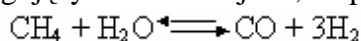
W syntezach organicznych wodór wykorzystuje się w procesach selektywnego uwodornienia oraz redukcji [1].

Tlenek węgla jest niezbędny w syntezach organicznych, opierających się na reakcji karbonylowania (otrzymywanie kwasu octowego z metanolu).

Mieszanina ( $mH_2 + nCO$ ) stosowana jest na przykład do wytwarzania metanolu, aldehydów, węglowodorów parafinowych.

Dość często stosuje się w przemyśle otrzymywanie gazu syntezowego w reakcji konwersji i zgazowania.

Konwersja to reakcja w której następuje wymiana części składowych między reagującymi substancjami, na przykład metan reaguje z parą wodną:



Zgazowanie to proces, w którym część organiczna paliwa stałego ulega przemianie na gazy palne przy współdziałaniu powietrza, pary wodnej, tlenu i innych gazów.

Metodą zgazowania otrzymuje się gaz syntezowy o składzie zależnym od zastosowanego surowca i sposobu produkcji (tabela 1).

**Tabela 1.** Porównanie składu surowego gazu syntezowego otrzymywanego z różnych surowców i różnymi metodami [2]

Surowiec	Węgiel			Pozostałości naftowe		Gaz ziemny	Benzyna
	zgazowanie metodą			zgazowanie metodą			
Proces	<i>Koppers-Totzek**</i>	<i>Lurgi</i>	<i>Winkler</i>	<i>Shell</i>	<i>Texaco*</i>	konwersja z parą wodną	
Ciśnienie, MPa	0,105	2–3	0,12	5,4	8,5	2–3,5	
Skład gazu surowego, % obj.							
H <sub>2</sub>	28,7	40,2	35,2	45,9	63,0	76,0	71,0
CO	57,0	20,6	48,2	48,6	1,8	13,0	15,0
CH <sub>4</sub>	0,1	10,7	1,8	0,5	0,3	2,0	2,0
C <sub>2</sub> +	–	1,0	–	–	–	–	–
N <sub>2</sub>	1,4	0,3	0,9	0,2	0,1	–	–
CO <sub>2</sub>	12,6	26,9	13,8	4,0	34,2	9,0	12,0
H <sub>2</sub> S	0,2	0,3	–	0,8	0,6	–	–
Stosunek H <sub>2</sub> : CO	0,5	1,95	0,73	0,94	–	5,85	4,75

\* Skład gazu po konwersji CO z parą wodną.  
 \*\* W zgazowywaczu ciśnieniowym PRENFLO wytwarza się gaz zawierający ok. 2% CO<sub>2</sub>, ok. 65% CO i ok. 30% H<sub>2</sub>.

Kierunki zastosowania gazu syntezowego obrazuje rysunek 1. Metoda oczyszczania surowego gazu syntezowego i korygowania jego składu jest zależna od kierunku zastosowania. Gaz syntezowy stosowany do produkcji amoniaku powinien zawierać wodór (75% objętościowych) i azot (25% objętościowych). Natomiast do syntezy związków organicznych mieszanina gazu powinna się składać z wodoru i tlenku węgla(II), a w przypadku syntezy metanolu powinna zawierać kilka procent tlenku węgla(IV). Optymalny skład gazu syntezowego, określony zakresem wartości w % objętościowych dla niektórych syntez, wynosi:

- metanolu  $H_2 : CO + 1,5 CO_2 = 1 : (2 - 2,2)$ ,
- alkoholi metodą okso  $H_2 : CO = 1 : (1,5 - 3)$  [2].

#### 4.1.2. Pytania sprawdzające

Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do wykonania ćwiczeń.

1. Jaki skład posiada surowy gaz syntezowy?
2. Jakie znasz surowce do produkcji gazu syntezowego?
3. Na czym polega reakcja konwersji?
4. Jakie półprodukty można otrzymać z gazu syntezowego?

#### 4.1.3. Ćwiczenia

##### Ćwiczenie 1

Dokonaj analizy składu surowego gazu syntezowego, otrzymywanego z różnych surowców i różnymi metodami.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinienes:

- 1) dobrać surowiec, z którego otrzymuje się największą ilość wodoru,
- 2) wskazać metodę, jaką można otrzymać największą ilość wodoru,
- 3) wskazać surowiec, z którego otrzymuje się gaz syntezowy surowy z dużą zawartością  $H_2S$ ,
- 4) dobrać surowiec, wskazać metodę otrzymywania surowego gazu syntezowego, zawierającego możliwie dużo  $CO$  i  $H_2$ .

Wyposażenie stanowiska pracy:

- materiał nauczania (4.1.1),
- tabela 1 – materiał nauczania (4.1.1).

##### Ćwiczenie 2

Na podstawie rysunku 1 wskaż kierunki wykorzystania składników surowego gazu syntezowego.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinienes:

- 1) wskazać półprodukty otrzymane z surowego gazu syntezowego,
- 2) wskazać kierunki wykorzystania gazu o składzie  $mCO + nH_2$ ,
- 3) wskazać kierunki wykorzystania  $CO$  z gazu syntezowego,
- 4) zaproponować skład gazu stosowanego w procesie hydrowodowania.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- materiał nauczania (4.1.1),
- rysunek 1 – materiał nauczania (4.1.1).

#### 4.1.4. Sprawdzian postępów

<b>Czy potrafisz:</b>	<b>Tak</b>	<b>Nie</b>
1) rozróżnić pojęcia: surowy gaz syntezowy, gaz syntezowy o składzie potrzebnym w określonych syntezach, reakcja konwersji?	..	..
2) określić kierunki wykorzystania poszczególnych składników surowego gazu syntezowego?	..	..
3) wskazać surowce do produkcji surowego gazu syntezowego?	..	..
4) scharakteryzować proces konwersji?	..	..

## 4.2. Technologia wytwarzania gazu syntezowego metodą zgazowania

### 4.2.1. Materiał nauczania

Gaz syntezowy można otrzymać między innymi metodą zgazowania paliw:

- węgla kamiennego,
- pozostałości naftowych (ciężkie frakcje olejowe).

Zgazowanie obejmuje szereg reakcji składników paliwa z czynnikami zgazowującymi: tlenem i parą wodną. Podczas procesu zgazowania zachodzą również uboczne przemiany węgla z wodorem czy węgla z tlenkiem węgla(IV) oraz wtórne reakcje wodoru i pary wodnej z tlenkiem węgla(II). Reakcje przebiegające w procesie zgazowania węgla obrazuje tabela 2.

Tabela 2. Reakcje przebiegające w procesie zgazowania węgla [2]

Lp.	Reakcje	$\Delta H$ , kJ/mol
1.	<b>Pierwotne</b> Reakcje wytwarzania tzw. gazu wodnego $C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$	118,9
2.	Tzw. reakcja Boudarda $C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$	160,9
3.	Reakcja hydrozgaszowania $C + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4$	-87,4
4.	Reakcja niecałkowitego spalania $2C + O_2 \rightleftharpoons 2CO$	-246,3
5.	<b>Wtórne</b> Konwersja tlenku węgla z parą wodną $CO + H_2O \rightleftharpoons H_2 + CO_2$	-42,3
6.	Metanizacja $CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2H_2O$	-205,8

Proces zgazowania prowadzi się w sposób ciągły, działając przegrzaną parą wodną i tlenem na węgiel. W procesie tym zachodzą jednocześnie reakcje: tworzenia gazu syntezowego (endotermiczna reakcja węgla z parą wodną) i egzotermiczna reakcja spalania węgla do tlenku węgla(II). Ciepło reakcji egzotermicznych wykorzystane jest do przebiegu reakcji endotermicznych. Proces prowadzi się tak, aby reakcje egzotermiczne przebiegały w stopniu zapewniającym ilości ciepła konieczne do bilansu cieplnego procesu jako całości [2]. Otrzymany gaz syntezowy najczęściej jest stosowany jako surowiec do syntez z tlenku węgla(II) i wodoru, nie powinien więc zawierać tlenku węgla(IV).

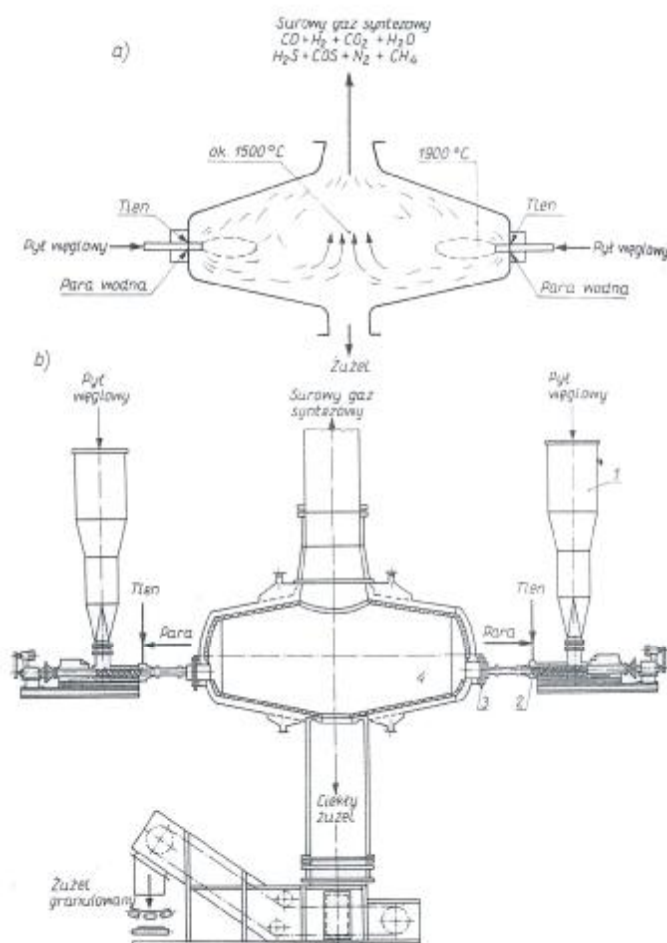
Warunki prowadzenia procesu zgazowania są uzależnione od przeznaczenia wytworzonego gazu syntezowego. Typy gazów otrzymywanych w różnych procesach zgazowania węgla obrazuje tabela 3. Gaz niskokaloryczny po oczyszczeniu jest głównie stosowany jako surowiec do syntez chemicznych. Gazy średnio- i wysokokaloryczne mogą być wykorzystane na przykład jako gazy grzewcze.

**Tabela 3.** Typy gazów otrzymywanych w różnych procesach zgazowania węgla [2]

Typ gazu	Zawartość metanu, % obj.	Wartość opałowa, MJ/m <sup>3</sup>	Metody otrzymywania
Niskokaloryczny	≤ 2	3,8–7,6	wysokotemperaturowe (do 2000°C) procesy zgazowania parowo-tlenowego: <i>Koppers-Totzek</i> , <i>Texaco</i> , <i>Saarberg-Otto</i> , <i>Winkler HTV</i>
Średniokaloryczny	≤ 15	10–16	niskotemperaturowe procesy zgazowania parowo-tlenowego, głównie proces <i>Lurgi</i>
Wysokokaloryczny	≤ 80	21	różne procesy (najczęściej <i>Lurgi</i> ) zgazowania parowo-tlenowego, połączone z dodatkową metanizacją tlenku węgla, zawartego w otrzymanym gazie (najczęściej średniokalorycznym)

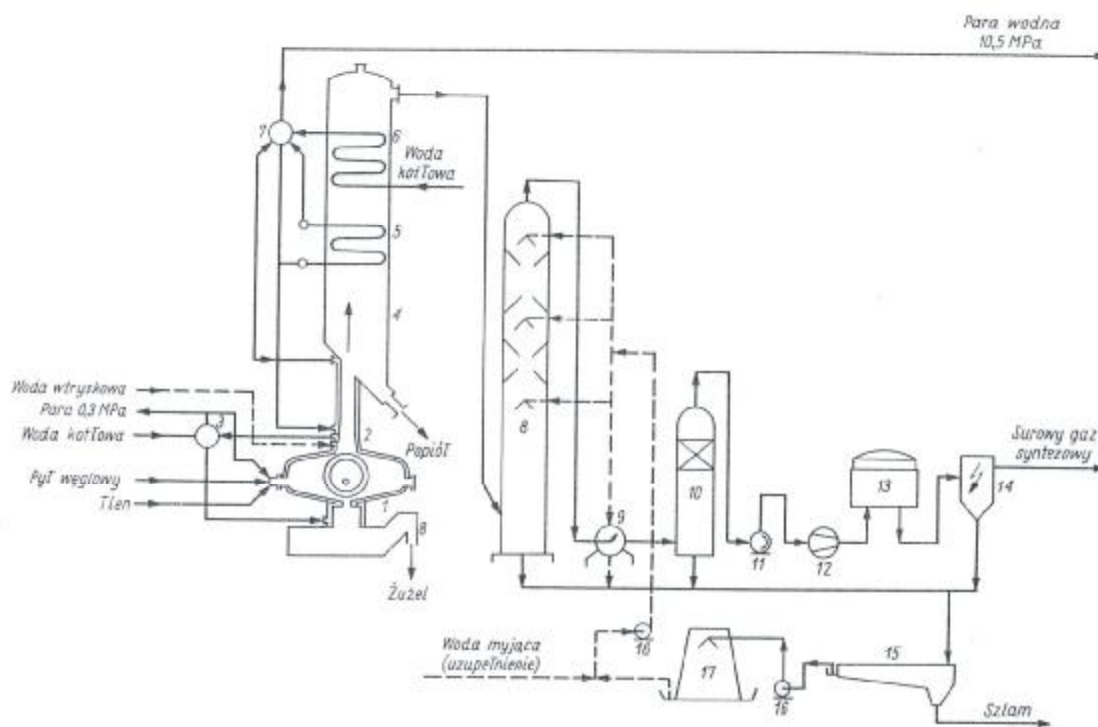
Wśród procesów zgazowania możemy wyróżnić między innymi procesy: Koppersa-Totzka, Lurgi, Winklera. Proces zgazowania przebiega w aparatach zwanych zgazowycami.

Zgazowycacz typu Koppersa-Totzka obrazuje rysunek 2.



**Rys. 2.** Zgazowycacz typu Koppersa-Totzka a) zasada pracy, b) schemat zgazowycacza dwugłowicowego zgazowycacz; 1 – zasilające zbiorniki pyłu węglowego, 2 – ślimakowe podajniki pyłu, 3 – palniki gazowe, 4 – zgazowycacz [4]

Zgazowywacz typu Koppersa-Totzka jest poziomym reaktorem o pojemności do 50 m<sup>3</sup>. Zaopatrzony jest w płaszcz wodny. Wewnątrz wyłożony materiałem odpornym na wysokie temperatury. W reaktorze wmontowane są z obu stron palniki gazowe, do których doprowadzany jest tlen i para wodna oraz pył węglowy podajnikami ślimakowymi z zasobników. Z górnej części reaktora odbiera się gaz syntezowy, a z dolnej ciekły żużel. Schemat instalacji zgazowania węgla przedstawia poniższy rysunek.



**Rys. 3.** Schemat instalacji zgazowania węgla metodą Koppersa-Totzka

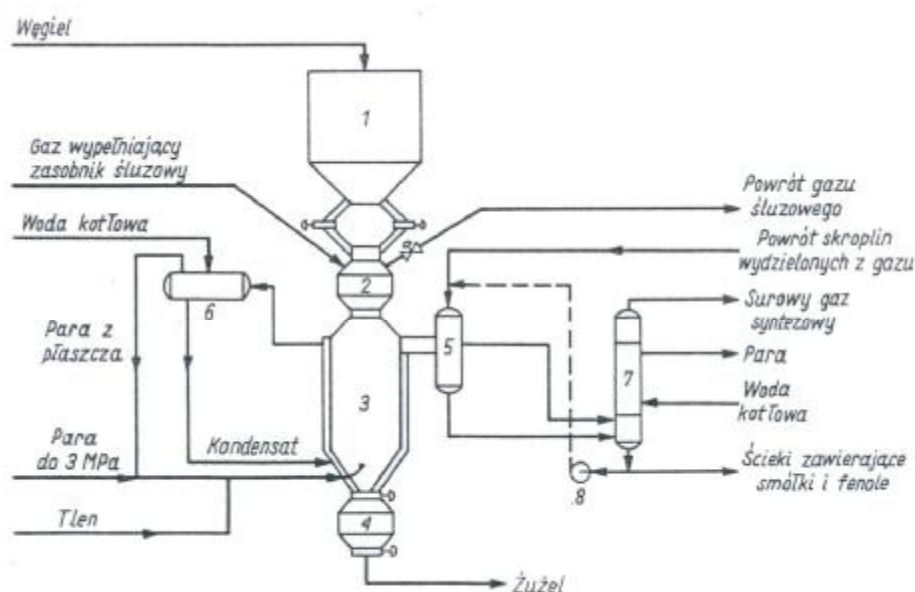
- 1 – zgazowywacz, 2 – pionowa część zgazowywacza, 3 – niskociśnieniowy zbiornik para – kondensat, 4 – komora utylizacji ciepła, 5 – kocioł – utylizator, 6 – podgrzewacz wody kotłowej, 7 – zbiornik para – kondensat, 8 – płuczka, 9 – dezintegrator, 10 – łapacz kropel, 11 – odcięcie gazu, 12 – dmuchawa gazu, 13 – zbiornik kloszowy, 14 – elektrofiltr, 15 – odstożnik, 16 – pompy, 17 – chłodnica kominowa [2]

Wysuszony miał węglowy podaje się z zasobników do palników zgazowywacza (1). Jednocześnie współprądowo wprowadza się potrzebne ilości pary wodnej i tlenu. Proces zgazowania zachodzi w temperaturze około 1900<sup>0</sup>C i pod ciśnieniem atmosferycznym. W wysokiej temperaturze smoły i fenole ulegają rozkładowi. Powstający gaz, zawierający popiół chłodzony jest wtryskiem wody i przepływa w komorze (4). Ciepło gazów płynących ku górze odbierane jest przez kocioł utylizator (5) i podgrzewacz wody kotłowej (6), które wraz z płaszczem zgazowywacza połączone są ze zbiornikiem para – kondensat (7). Surowy gaz syntezowy chłodzi się wodą w płuczce (8) oraz w dezintegratorze (9), w aparatach tych jednocześnie następuje wymywanie popiołu. Po usunięciu kropelek wody z gazu łapaczem (10) kieruje się go poprzez zbiornik kloszowy (13) i elektrofiltr (14) do odsiarczania.

### Zgazowanie węgla metodą Lurgi

Proces zgazowania metodą Lurgi prowadzi się w pionowym reaktorze, najczęściej pod ciśnieniem 2–3 MPa i w temperaturze do 1000<sup>0</sup>C. Węgiel i czynniki zgazowujące podawane są do zgazowywacza przeciwnieprądowo. Schemat ideowy węzła zgazowania węgla metodą Lurgi przedstawia rysunek 4.

Do zgazowywacza z zasobnika podaje się węgiel o średnicy 6–50 nm. Przesuwająca się ku dołowi warstwa węgla w zgazowywaczu spotyka się przeciwprądowo z czynnikami zgazowującymi, czyli parą wodną i tlenem. W zgazowywaczu zachodzą przemiany: suszenie, odgazowanie, zgazowanie i spalanie. Ciepło powstające podczas spalania węgla w zgazowywaczu (3) odbierane jest przez wodę znajdującą się w płaszczu zgazowywacza. Powstająca para wodna, po oddzieleniu skroplin, ponownie wykorzystana jest w procesie zgazowania. Surowy gaz syntezowy chłodzony jest w chłodnicy wtryskowej (5) i kotle utylizatorze (7) (produkcja pary). Otrzymany gaz zawiera około 30% CO<sub>2</sub>, 20% CO, 38% H<sub>2</sub>, 11% CH<sub>4</sub>. [4] Surowy gaz oznacza się dużą zawartością metanu i wodoru. Główne zastosowanie surowego gazu to produkcja gazów opałowych.



**Rys. 4.** Schemat ideowy węzła zgazowania węgla w instalacji Lurgi.

- 1 – zasobnik węgla, 2 – sluzowy zasobnik węgla, 3 – zgazowywacz, 4 – sluzowy zasobnik żużla,  
5 – chłodnica wtryskowa, 6 – zbiornik para – kondensat współpracujący z płaszczem zgazowywacza,  
7 – kocioł – utylizator, 8 – pompa [2]

W procesie tym (niskotemperaturowego zgazowania) powstaje również fenol i smółki, co stanowi zagrożenie dla środowiska naturalnego i zwiększa koszty związane z oczyszczaniem ścieków.

### Zgazowanie węgla w fazie fluidalnej (proces Winklera)

Zgazowanie węgla metodą Winklera można stosować w procesie zgazowania mniej wartościowych paliw, na przykład węgla brunatnego. Zgazowywacz to pionowy cylinder wykonany z blachy, wyłożony cegłą odporną na wysokie temperatury. Odpowiednio wysuszony i rozdrobniony węgiel brunatny wprowadza się od dołu do zgazowywacza jednocześnie z tlenem i parą wodną. Warstwa fluidalna powstaje podczas unoszenia pyłu węglowego przez czynniki zgazowujące. Górą odprowadzany jest surowy gaz syntezowy z popiołem do instalacji odpylającej składającej się z płuczki wtryskowej i odśrodkowej, multicyklonów i elektrofiltrów. Pozostała część popiołu (żużla) odprowadzamy z dołu zgazowywacza chłodzonym transporterem ślimakowym.

Parametry i wskaźniki procesu obrazuje rysunek 5.

Parametr lub wskaźnik technologiczny	Zgazowanie fluidalne (proces Winklera)
I. Wsad węglowy: granulacja, mm	1-8
maksymalna zawartość, % mas.:	
- wody	8-12
- popiołu	do 46
II. Parametry pracy zgazowywacza:	
ciśnienie robocze, MPa	0,12
stosunek objętościowy para wodna : tlen	3,1
temperatura (maks.), °C	850-1000
temperatura gazu opuszczającego zgazowywacz, °C	800-1000
czas przebywania węgla	20-30 min
schematyczny przekrój zgazowywacza:	
a) węgiel, b) tlen,	
c) para wodna, d) wytworzony gaz,	
e) żużel (popiół)	
III. Wskaźniki procesowe:	
zużycie, t/t węgla*:	
- tlenu	0,5
- pary wodnej	0,88
stopień przereagowania węgla, %	60-90
zawartość węgla w żużlu (popiele), % mas.	> 5,0
stopień rozłożenia pary, %	35-45
sprawność termiczna zgazowywacza ( $\eta_1$ ), %	50-75
sprawność termiczna instalacji zgazowania** ( $\eta_2$ ), %	
* W przeliczeniu na węgiel suchy i bezpopiołowy.	
** Zgazowanie plus utylizacja ciepła - produkcja pary.	
Uwaga: Część danych do tablicy według opracowania: Zorina G.L, Brun-Cecoboj A. R.: Sowiarniennoje sostojanije technologii	

Rys. 5. Zgazowanie fluidalne (proces Winklera) [2]

### Zgazowanie pozostałości z przeróbki ropy

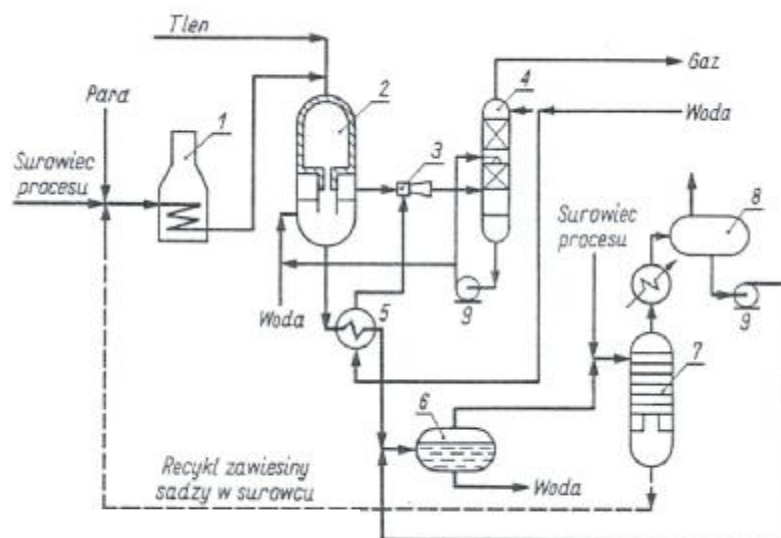
Proces zgazowania pozostałości naftowych polega na reakcji węglowodorów z parą wodną i tlenem. Wytwarzają się głównie wodór i tlenek węgla(II), ale powstają również tlenek węgla(IV), metan i sadza. Zgazowaniu można poddawać tanie surowce na przykład pozostałości z destylacji atmosferycznej i próżniowej ropy naftowej, które mogą zawierać siarkę i zanieczyszczenia niewęglowodorowe. Proces prowadzi się w temperaturze 1300-1600°C i pod ciśnieniem 3-10 MPa, bez użycia katalizatora. Stosuje się go głównie w rafineriach ropy do wytwarzania wodoru niezbędnego w procesach hydrowy rafinacji i hydrokrakingu. Koszt wytwarzania wodoru i koszt budowy instalacji stosowanej w procesach zgazowania pozostałości z przeróbki ropy naftowej jest bardzo duży w stosunku do kosztów otrzymywania wodoru w procesie konwersji katalizacyjnej metanu.



- Zgazowanie pozostałości można prowadzić między innymi w:
- procesie Shell,
  - procesie Texaco.

W procesach tych wprowadza się do komory reaktora surowiec, parę wodną i tlen, a odbiera gaz zawierający około 45% objętościowych wodoru i tlenku węgla(II), 5% objętościowych tlenku węgla(IV) oraz małe ilości siarkowodoru, azotu i argonu [2]. Po zgazowaniu gaz ochładza się, usuwa sadzę, poddaje konwersji tlenku węgla(II) z parą wodną, oczyszcza od tlenku węgla(IV), siarkowodoru i poddaje metanizacji resztę CO. Produktem jest gaz zawierający do 98% objętościowych wodoru.

Węzeł zgazowania pozostałości naftowych metodą Texaco obrazuje rysunek 6.



**Rys. 6.** Uproszczony schemat węzła zgazowania pozostałości naftowych metodą Texaco

1 – piec rurowy, 2 – reaktor zgazowania z komorą wtryskanego chłodzenia, 3 – dysza parowa, 4 – skruber wodny, 5 – wymiennik ciepła, 6 – oddzielnik, 7 – kolumna destylacyjna, 8 – zbiornik benzyny, 9 – pompy.

Uwaga: wymywanie utworzonej sadzy przedstawiają w uproszczeniu aparaty 6–8 [2]

Pozostałości naftowe i parę wodną ogrzewa się w piecu rurowym do temperatury 800<sup>0</sup>C i wprowadza jednocześnie z tlenem przez palniki rozpylające do komory zgazowania. Proces prowadzi się w temperaturze około 1500<sup>0</sup>C pod ciśnieniem 8–15 MPa. Wytworzony gorący gaz z parą wodną wstępnie ochładza się wtryskiwaną wodą w reaktorze, a następnie w skruberze do temperatury około 300<sup>0</sup>C. Otrzymany gaz zawierający parę wodną można poddać procesowi konwersji tlenku węgla wobec katalizatorów odpornych na zatrucie siarką. Jeśli z gazu po konwersji usunie się siarkowódz, tlenek węgla(II) i tlenek węgla(IV), to można otrzymać gaz o dużej zawartości wodoru.

Proces zgazowania próżniowych pozostałości z destylacji ropy jest rzadko stosowany, mimo iż można wykorzystać na przykład bezużyteczny gudron i otrzymać wodór niezbędny do syntez. Procesy zgazowania węgla i pozostałości naftowych są bardzo energochłonne i kosztowne (na przykład wytwarzanie tlenu). Oczyszczanie gazu otrzymanego w wyniku zgazowania paliw też stwarza dużo problemów i wiele zagrożeń dla środowiska.

**Tabela. 4.** Uproszczone porównanie z punktu widzenia ochrony środowiska procesów wytwarzania surowych gazów syntezowych z różnych surowców [2]

Surowce (procesy wytwarzania surowego gazu syntezowego)	Zalety i wady wytwarzania surowego gazu syntezowego z różnych surowców
Gaz ziemny (głównie proces katalitycznej konwersji z parą wodną)	<ul style="list-style-type: none"> <li>● łatwe i mniej energochłonne operowanie surowcem gazowym</li> <li>● brak konieczności odsiarczania surowego gazu syntezowego,</li> <li>● nie tworzą się stałe produkty uboczne (żużel-popiól, sadza),</li> <li>● nie powstają fenole i smółki (jak np. w niskotemperaturowych procesach zgazowania węgla)</li> </ul>
Pozostałości z próżniowej destylacji ropy naftowej (zgazowanie z parą wodną i tlenem metodą <i>Texaco</i> lub <i>Shell</i> )	<ul style="list-style-type: none"> <li>● konieczność absorpcyjnego usuwania ubocznej sadzy,</li> <li>● konieczność odsiarczania surowego gazu syntezowego,</li> <li>● energochłonność frakcjonowania powietrza (produkcji tlenu)</li> </ul>
Węgiel kamienny lub brunatny (zgazowanie z parą wodną i tlenem – procesy: <i>Lurgi</i> , <i>Koppers-Totzek</i> , <i>Winkler</i> , <i>Texaco</i> )	<ul style="list-style-type: none"> <li>● energochłonność produkcji tlenu oraz operowania stałym surowcem i stałą pozostałością ze zgazowania (tzw. żużlem),</li> <li>● energochłonność przygotowania wsadu węglowego (stosowne do typu procesu rozdrabnianie lub mielenie, suszenie oraz międzyoperacyjny transport mechaniczny i pneumatyczny),</li> <li>● konieczność odpylania gazów spalinowych z suszenia wsadu (pyłu) węglowego oraz gazów ze zgazowawczy,</li> <li>● konieczność odsiarczania surowego gazu syntezowego,</li> <li>● konieczność efektywnego usuwania fenolu i smółek ze ścieków niskotemperaturowych procesów zgazowywania węgla (np. <i>Lurgi</i>)</li> </ul>

#### 4.2.2. Pytania sprawdzające

Opowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do wykonania ćwiczeń.

1. Na czym polega proces zgazowania?
2. Jakie są czynniki zgazowujące?
3. Jakie są metody zgazowania węgla?
4. Jakie produkty przeróbki ropy naftowej poddaje się procesowi zgazowania?

#### 4.2.3. Ćwiczenia

##### Ćwiczenie 1

Na podstawie analizy materiału nauczania ustal różnice w procesach zgazowania węgla i pozostałości z przeróbki ropy naftowej.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) określić czynniki zgazowujące w obu procesach,
- 2) ustalić warunki prowadzenia procesów,
- 3) przedstawić sposób przygotowania surowców do procesu zgazowania.
- 4) porównać skład surowego gazu syntezowego otrzymanego w obu procesach,
- 5) porównać zalety i wady wytwarzania surowego gazu z węgla i pozostałości ropy naftowej.

- Wyposażenie stanowiska pracy:
- materiał nauczania (4.2.1),
  - tabela 1 – materiał nauczania (4.1.1).

## Ćwiczenie 2

Zaprojektuj schemat ideowy wytwarzania surowego gazu syntezowego z węgla metodą Winklera.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) zapoznać się z procesem technologicznym metody Winklera,
- 2) zapisać nazwy surowców w kółkach,
- 3) zapisać operacje jednostkowe w prostokąty,
- 4) zapisać produkt w trójkąt,
- 5) zaznaczyć kierunek poszczególnych operacji za pomocą strzałek.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- materiał nauczania (4.2.1).

### 4.2.4. Sprawdzian postępów

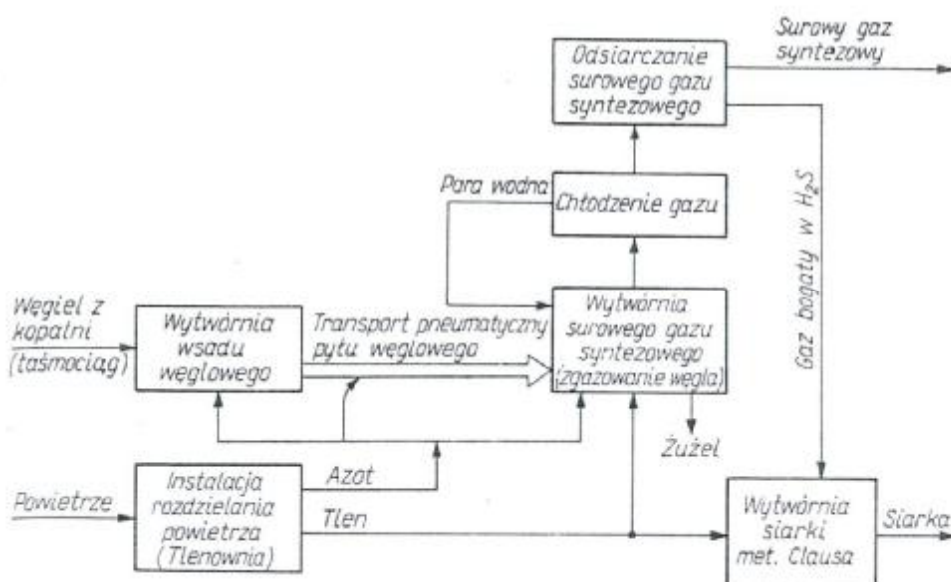
<b>Czy potrafisz:</b>	<b>Tak</b>	<b>Nie</b>
1) wskazać czynniki zgazowujące?	..	..
2) określić warunki procesów zgazowania?	..	..
3) wskazać zalety i wady procesów zgazowania węgla i pozostałości ropy naftowej?	..	..
4) narysować schemat ideowy wytwarzania surowego gazu syntezowego metodą Winklera?	..	..

### 4.3. Schemat ideowy powiązań wytwórni zasadniczych i instalacji pomocniczych w zakładzie zgazowania węgla. Absorpcyjne odsiarczanie surowego gazu syntezowego z procesów zgazowania

#### 4.3.1. Materiał nauczania

Zakłady wytwarzające gaz syntezowy w procesie zgazowania węgla posiadają współpracujące instalacje wytwórni: wsadu, tlenu i siarki. Najczęściej usytuowane są w pobliżu kopalni, co powoduje zmniejszenie kosztów transportu surowca. Węgiel z kopalni dostarcza się taśmociągiem do wytwórni wsadu gdzie następuje przygotowanie surowca (suszenie, mielenie). Dodatkowym wyposażeniem wytwórni są zasobniki na węgiel o odpowiedniej granulacji, urządzenia do transportu jak również elektrofiltry służące do odpylania gazów spalinowych wykorzystywanych do suszenia węgla. Stopień rozdrobnienia węgla jest uzależniony od rodzaju technologii zgazowania. W tlenowni produkuje się przede wszystkim tlen (o czystości 98% objętościowych), podstawowy czynnik zgazowujący, jak również czynnik niezbędny do utlenienia siarkowodoru wydzielonego z surowego gazu syntezowego podczas jego odsiarczania. Tlen i azot otrzymuje się w procesie frakcjonowania skroplonego powietrza. Azot jest niezbędny do transportu zmielonego węgla przez rurociąg. Ze względu na swoje właściwości (niepalny, niewybuchowy) stosowany jest również jako gaz ochronny i przedmuchowy. Wysokociśnieniowa, niskotemperaturowa metoda frakcjonowania powietrza należy do energochłonnych i kosztownych.

Schemat ideowy powiązań wytwórni gazu syntezowego w procesie zgazowania i instalacji pomocniczych obrazuje rysunek 7.



Rys. 7. Schemat ideowy powiązań technologicznych instalacji nieodzownych w wytwórni gazu syntezowego opartej na procesie zgazowania [4]

Otrzymany surowy gaz syntezowy oczyszcza się we współpracującej instalacji odsiarczania gazu. Oczyszczanie prowadzi do usunięcia składników kwaśnych ( $H_2S$ ,  $CO_2$ ). Kwaśne składniki usuwa się metodami: adsorpcyjną, absorpcyjną. Wybór metody uzależniony jest od składu gazu i stężenia zanieczyszczeń. Metody absorpcyjne mogą być fizyczne i chemiczne. Surowy gaz syntezowy z procesów zgazowania odsiarcza się najczęściej metodą Recitisol. Proces Recitisol opiera się na fizycznej absorpcji składników kwaśnych w metanolu ochłodzonym do około  $-40^{\circ}C$ . W tej temperaturze dobrze rozpuszcza się  $CO_2$ , a w wyższych lepiej rozpuszcza się  $H_2S$ . Zatem w sposób selektywny można usuwać składniki kwaśne z gazu. Przed absorpcją do oczyszczanego gazu dodaje się niewielką ilość metanolu i doprowadza do dolnej części kolumny absorpcyjnej. Gaz w przeciwnym kierunku miesza się z zimnym metanolem i następuje odsiarczenie do zawartości mniejszej niż  $1\text{ mg S/m}^3$ . Tlenek węgla(IV) usuwa się w górnej części kolumny, gdzie uzyskuje się temperaturę  $-40^{\circ}C$ . Ze szczytu kolumny odbiera się gaz oczyszczony ze składników kwaśnych. Uzyskany roztwór metanolu z  $CO_2$  rozpręża się i regeneruje w desorberze. Podobnie roztwór z  $H_2S$  rozpręża się i poddaje desorpcji. W górnej części desorbera odbiera się gaz bogaty w  $H_2S$ . Po procesie oczyszczania otrzymuje się dwa wartościowe produkty: odsiarczony gaz oraz gaz bogaty w  $H_2S$  kierowany do instalacji Clausa i stanowi źródło siarki o dużej czystości. Podczas odsiarczania gazu istnieje możliwość tworzenia mieszanin wybuchowych siarkowodoru z powietrzem i może powodować zagrożenie toksyczne (współczynnik toksyczności  $H_2S$  15,0).

Związki siarki usuwa się z gazów syntezowych wtedy, gdy gaz ma być surowcem w dalszych procesach katalitycznych ( $H_2S$  zatrąwa katalizatory).

### 4.3.2. Pytania sprawdzające

Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do wykonania ćwiczeń.

1. Jakie operacje należy zastosować w celu przygotowania węgla do zgazowania?
2. Jakie surowce otrzymuje się w tlenowni?
3. Jaki absorbent stosuje się w metodzie Recitisol?
4. Jaki produkt odsiarczania kieruje się do instalacji Clausa?

### 4.3.3. Ćwiczenia

#### Ćwiczenie 1

Na podstawie rysunku 7 ustal i scharakteryzuj powiązania technologiczne między wytwórniami gazu syntezowego metodą zgazowania a współpracującymi instalacjami.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

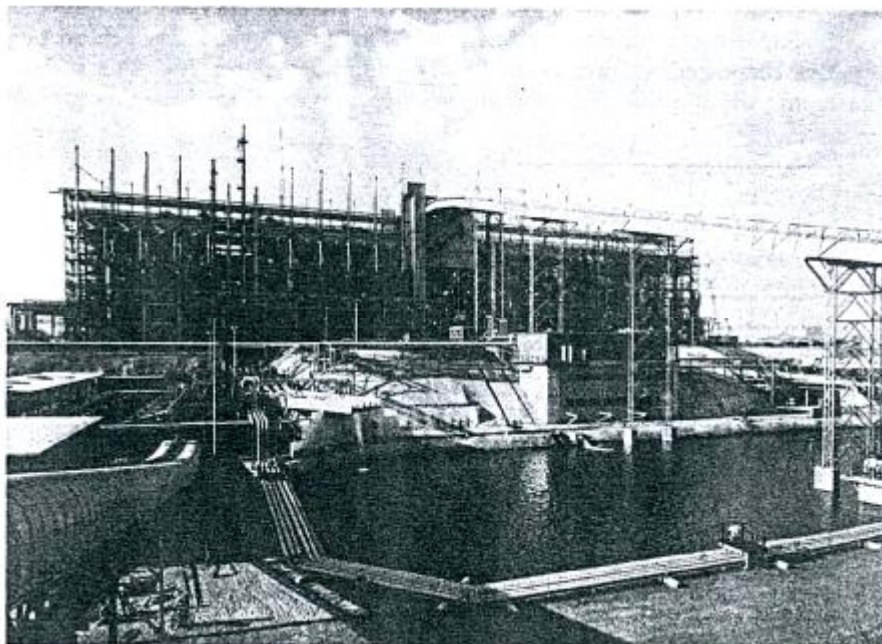
- 1) zapoznać się z rysunkiem 7 i materiałem nauczania (4.3.1),
- 2) wskazać instalacje współpracujące z instalacją gazu syntezowego,
- 3) określić rolę instalacji współpracujących w procesie technologicznym,
- 4) opisać wykorzystanie tlenu i azotu w instalacji technologicznej,
- 5) ustalić produkty uzyskane we współpracujących instalacjach.

Wyposażenie stanowiska:

- materiał nauczania (4.3.1),
- rysunek 7 – materiał nauczania (4.3.1).

## Ćwiczenie 2

Zidentyfikuj aparaty i urządzenia na poniższej fotografii, przedstawiającej fragment instalacji wytwarzającej gaz syntezowy z węgla metodą Lurgi.



Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) zapoznać się z materiałem nauczania (4.3.1),
- 2) rozpoznać aparaty i urządzenia na fotografii,
- 3) ustalić procesy i operacje przebiegające we fragmencie instalacji widocznej na fotografii.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- materiał nauczania (4.3.1),
- fotografia fragmentu instalacji wytwarzającej gaz syntezowy z węgla metodą Lurgi.

## Ćwiczenie 3

Oceń wpływ wytwarzania gazu syntezowego metodą Lurgi na stan środowiska przyrodniczego.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) zapoznać się z materiałem nauczania (4.3.1),
- 2) ustalić zagrożenia wynikające ze stosowania procesu wytwarzania gazu syntezowego metodą Lurgi,
- 3) opisać wpływ tych zagrożeń na stan środowiska przyrodniczego.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- materiał nauczania (4.3.1),
- stanowiska komputerowe z dostępem do Internetu.

#### 4.3.4. Sprawdzian postępów

<b>Czy potrafisz:</b>	<b>Tak</b>	<b>Nie</b>
1) rozpoznać aparaty i urządzenia na fotografii?	..	..
2) ustalić procesy i operacje?	..	..
3) wskazać instalacje współpracujące z instalacją zgazowania węgla ?	..	..
4) podać zastosowanie gazu zawierającego H <sub>2</sub> S?	..	..

## 4.4. Dwustopniowe odsiarczanie gazu ziemnego z gazociągów

### 4.4.1. Materiał nauczania

Surowcami do produkcji gazu syntezowego mogą być: gaz ziemny, gazy rafineryjne i każdy inny gaz bogaty w metan. Najlepszym surowcem jest wysokometanowy gaz ziemny. Skład gazu ziemnego z różnych złóż obrazuje tabela 5.

Tabela 5. Skład gazu z różnych źródeł [2]

Składnik	Złoże						
	Złóża w rejonie Tiumenia (Rosja)*	Sloch-teren (Holandia)	Hassi R'Mel (Algieria)	Lacq (Francja)	Pan-handle (Stany Zjednoczone)	Tarchały k. Ostrowa Wlkp. (Polska)	Romasz-kino – gaz towarzyszący ropie eksportowanej do Polski
Metan	98,07	81,9	83,5	69,4	73,2	50,4	47,4
Etan	0,60	2,7	7,0	2,8	6,1	0,2	21,2
Propan	0,22	0,38	2,0	1,5	3,2	0,01	14,4
Butany	0,09	0,14	0,8	0,7	1,6	0,02	4,5
Pentan i wyższe	0,03	0,08	0,4	0,6	0,6	–	3,3
Siarkowodór	–	–	–	15,2	–	–	–
Dwutlenek węgla	0,11	0,8	0,2	9,5	0,3	–	0,5
Azot	0,87	14,0	6,1	0,3	15,0	47,8	8,6

\* Typowy skład gazu eksportowanego ze złóż w rejonie Tiumenia (Zachodnia Syberia) do Europy Zachodniej.

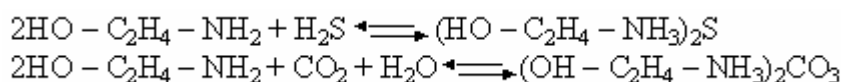
Gaz ziemny w zależności od złoża zawiera różne ilości substancji nieorganicznych, azotu, siarkowodoru, tlenku węgla(IV) i pary. Przed transportem gazu rurociągami do celów opałowych lub zakładów chemicznych należy go oczyścić. Obniżyć zawartość wody jak również usunąć siarkowodór i tlenek węgla(IV). Usunięcie H<sub>2</sub>S i CO<sub>2</sub> jest konieczne ze względu na:

- toksyczność H<sub>2</sub>S,
- niszczenie rurociągów i aparatury (H<sub>2</sub>S silnie koroduje metale),
- dezaktywację katalizatorów w procesach syntezy,
- korozję rurociągów (tlenek węgla(IV) tworzy z wodą kwas węglowy).

Do odsiarczania gazu z gazociągów stosuje się metody absorpcyjne.

Absorpcja może polegać na procesie rozpuszczania składnika w selektywnie dobranym absorbencie (absorpcja fizyczna) lub na reakcji absorbentu z absorbowanym składnikiem. Spośród wielu absorbentów najczęściej stosuje się monoetanolaminę (MEA) i dietanolaminę (DEA).

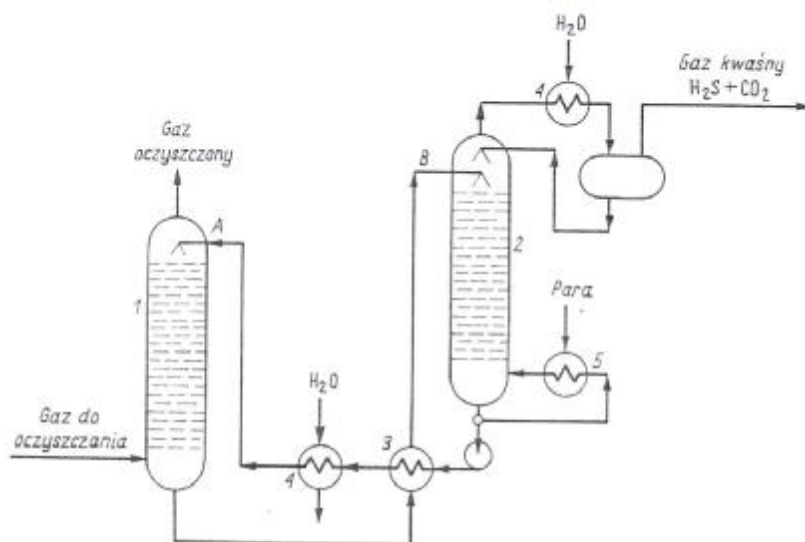
Siarkowodór lub tlenek węgla(IV) reaguje z MEA według równania reakcji:





W temperaturze 25–45<sup>0</sup>C powstają siarczki i węglany monoetanolaminy, natomiast obniżenie ciśnienia i wzrost temperatury do 110<sup>0</sup>C powoduje wydzielanie z roztworu siarkowodoru i tlenku węgla(IV).

Schemat instalacji odsiarczania gazu monoetanolaminą obrazuje rysunek 8.

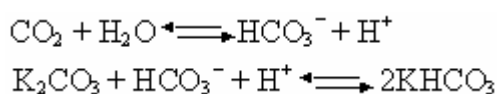


**Rys. 8.** Schemat instalacji odsiarczania gazów monoetanolaminą: 1 – absorber ( $t = 0\text{--}40^{\circ}\text{C}$ ,  $p = 1\text{--}1,2\text{ MPa}$ ), 2 – desorber ( $t = 120^{\circ}\text{C}$ ,  $p = 0,2\text{ MPa}$ ), 3 – wymiennik ciepła, 4 – chłodnice wodne: A – MEA zregenerowana do absorbera, B – MEA nasycona siarkowodorem do desorbera [2]

Do dolnej części absorbera kieruje się gaz zawierający H<sub>2</sub>S. W przeciwnym kierunku spotyka się z wodnym roztworem zawierającym 15–30% MEA. U góry absorbera odbiera się gaz oczyszczony, a roztwór MEA poprzez wymiennik (ogrzewanie) wprowadza się do desorbera ogrzewanego parą. Proces desorpcji prowadzi się w temperaturze do 125<sup>0</sup>C i pod ciśnieniem niższym niż w absorberze. Wyższa temperatura powoduje rozkład MEA i korozję aparatury. Z dolnej części desorbera odprowadza się gorący roztwór przez wymiennik i chłodnicę do absorbera. Gorący roztwór ochładzając się ogrzewa nasycony roztwór MEA. Ze szczytu desorbera odbiera się siarkowodor zawierający 50–70% H<sub>2</sub>S i kieruje do instalacji Clausa, w której H<sub>2</sub>S utlenia się do siarki.

Gazu ziemnego odsiarczonego monoetanolaminą nie można stosować do reakcji konwersji, ponieważ katalizatory ulegają zatruciu związkami siarki. Gaz należy poddawać dodatkowemu odsiarczaniu polegającemu na uwodornieniu organicznych związków siarki z zastosowaniem katalizatora hydroodsiarczania kobaltowo-molibdenowego i adsorpcji wytworzonego siarkowodoru na tlenku cynku w formie tabletkowej. Proces uwodornienia i adsorpcji przebiega w temperaturze około 400<sup>0</sup>C i pod ciśnieniem. Zawartość siarki po odsiarczaniu wynosi poniżej 0,1 ppm.

Gaz ziemny nie może zawierać tlenku węgla(IV). Do usuwania CO<sub>2</sub> najczęściej stosuje się mycie potasowe czyli absorpcję CO<sub>2</sub> w gorącym 25–30% roztworach węglanu potasu (aktywowanymi często różnymi dodatkami). Proces przebiega zgodnie z równaniami reakcji:



Proces oczyszczania gazu odbywa się w kolumnie absorpcyjnej pracującej pod ciśnieniem kilku dziesiątych MPa, natomiast proces desorpcji w kolumnie pracującej pod

ciśnieniem około 0,15 MPa. Od dołu do kolumny absorpcyjnej wprowadza się ochłodzony gaz. Natomiast od góry (przeciwprąd) doprowadza się gorący (95–125<sup>0</sup>C) roztwór węglanu potasu. Stężenie tego roztworu nie może przekraczać 35%, gdyż mogłoby się zdarzyć krystalizowanie KHCO<sub>3</sub> i zablokowanie rurociągów oraz aparatury „korkami” solnymi [4]. Roztwór węglanu potasu absorbuje CO<sub>2</sub> i jednocześnie ogrzewa się. Gaz po absorpcji rozdziela się w rozdzielaczu. Natomiast absorbent z pochłoniętym CO<sub>2</sub> rozpręża się i przesyła do kolumny desorpcyjnej. Proces desorpcji zachodzi z użyciem pary wodnej, w temperaturze zbliżonej do temperatury procesu absorpcji (brak wymiennika między kolumnami). Z dołu kolumny desorpcyjnej odbiera się absorbent i powtórnie kieruje się do kolumny absorpcyjnej. Odebrana z góry kolumny mieszaninę pary wodnej i CO<sub>2</sub> ochładza się i rozdziela w rozdzielaczu. Po usunięciu CO<sub>2</sub> z gazu (zmniejszenie objętości) wzrasta zawartość wodoru do 72%, a azotu do 25%, pozostałość to CO.

#### 4.4.2. Pytania sprawdzające

Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do wykonania ćwiczeń.

1. Jakie składniki z gazu usuwa MEA?
2. Jaki składnik gazu usuwa roztwór K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>?
3. Jaki aparat należy zastosować do procesu absorpcji CO<sub>2</sub>?
4. Na czym polega proces desorpcji?

#### 4.4.3. Ćwiczenia

##### Ćwiczenie 1

Porównaj chemizm odsiarczania gazu ziemnego za pomocą MEA i absorpcji tlenku węgla(IV) w gorących roztworach węglanu potasu

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) zapoznać się z materiałem nauczania,
- 2) wskazać absorbenty w procesach odsiarczania za pomocą MEA i absorpcji tlenku węgla(IV),
- 3) zapisać równania reakcji,
- 4) określić wpływ parametrów na przebieg absorpcji,
- 5) określić wpływ parametrów na przebieg desorpcji,
- 6) ocenić selektywność roztworu MEA i węglanu potasu,
- 7) porównać skład gazów oczyszczonych tymi metodami.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- materiał nauczania (4.4.1).

##### Ćwiczenie 2

Dokonaj analizy porównawczej schematów instalacji odsiarczania za pomocą MEA i absorpcji tlenku węgla(IV) w gorących roztworach węglanu potasu.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) rozpoznać aparaty w obu instalacjach,
- 2) wskazać kierunek przepływu gazu oczyszczanego,
- 3) ustalić operacje jednostkowe.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- materiał nauczania (4.4.1),
- rysunek 8 – materiał nauczania (4.4.1).

### Ćwiczenie 3

Gaz ziemny zawiera 1,5% objętościowych siarkowodoru (w warunkach normalnych). Oceń, czy można wykorzystać ten gaz do katalitycznej konwersji z parą wodną. Maksymalne stężenie siarki w gazie stosowanym do konwersji może wynosić  $0,5 \text{ mg/m}^3$ .

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) obliczyć gramową zawartość siarki w gazie ziemnym,
- 2) porównać zawartość siarki w gazie ziemnym z dopuszczalną zawartością siarki w gazie stosowanym do konwersji z parą wodną,
- 3) uzasadnić konieczność odsiarczania gazu ziemnego.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- kalkulator,
- materiał nauczania (4.4.1).

### Ćwiczenie 4

Gaz po konwersji CO zawierający 22%  $\text{CO}_2$ , 55%  $\text{H}_2$ , 21%  $\text{N}_2$ , 1,8%  $\text{CO}$ , 0,2%  $\text{CH}_4$  poddano myciu potasowemu. Oblicz procentowy skład po absorpcji tlenku węgla(IV) uwzględniając, że z  $22 \text{ m}^3 \text{ CO}_2$  wprowadzonego do instalacji absorpcyjnej pozostało tylko  $0,4 \text{ m}^3$ , a pozostałe składniki nie zmieniły swojej pierwotnej objętości.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) zapisać skład gazu w procentach objętościowych i  $\text{m}^3$  przed myciem potasowym,
- 2) obliczyć objętość zaabsorbowanego tlenku węgla(IV),
- 3) obliczyć objętość gazu po myciu potasowym,
- 4) obliczyć zawartość składników w procentach objętościowych po myciu potasowym,
- 5) przedstawić wyniki obliczeń w tabeli.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- kalkulator.

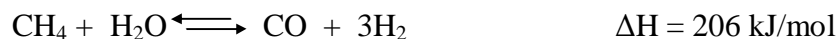
#### 4.4.4. Sprawdzian postępów

<b>Czy potrafisz:</b>	<b>Tak</b>	<b>Nie</b>
1) przedstawić chemizm zachodzących reakcji absorpcji podczas odsiarczania gazu ziemnego?	..	..
2) porównać selektywność absorbentów?	..	..
3) ocenić wpływ parametrów na przebieg absorpcji?	..	..
4) rozpoznać aparaty stosowane w instalacjach do odsiarczania gazu ziemnego?	..	..
5) uzasadnić konieczność odsiarczania gazu ziemnego przed konwersją?	..	..
6) obliczyć skład gazu po myciu potasowym?	..	..

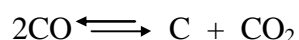
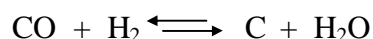
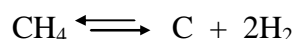
## 4.5. Chemizm konwersji metanu z parą wodną

### 4.5.1. Materiał nauczania

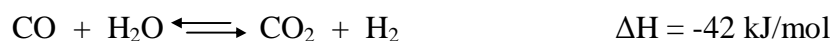
Podstawową reakcją jest konwersja metanu i pary wodnej:



Reakcja ta jest odwracalna i endotermiczna, a jej równowaga przesuwa się w kierunku powstawania produktów przy wzroście temperatury. Zbyt wysoka temperatura może prowadzić do niekorzystnych przemian, czyli tworzenia się sadzy, która dezaktywuje katalizator. Reakcje obrazujące powstawanie sadzy:

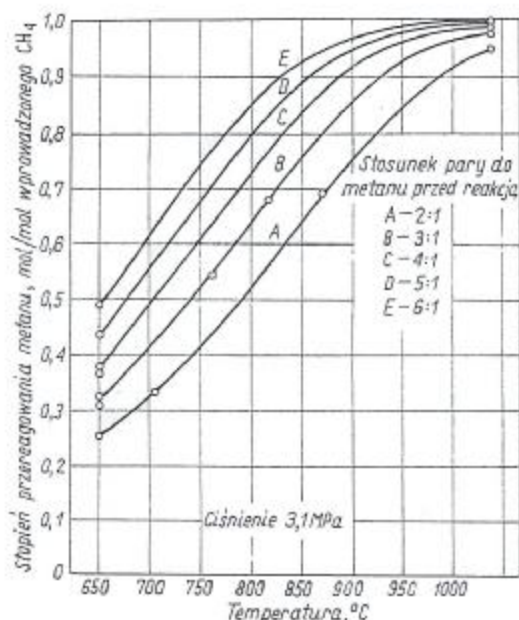


Stosując nadmiar pary wodnej, nawet czterokrotny w porównaniu do ilości stechiometrycznej zapobiegamy tworzeniu się sadzy. Źródłem dodatkowej ilości wodoru jest reakcja konwersji tlenku węgla(II) z parą wodną.



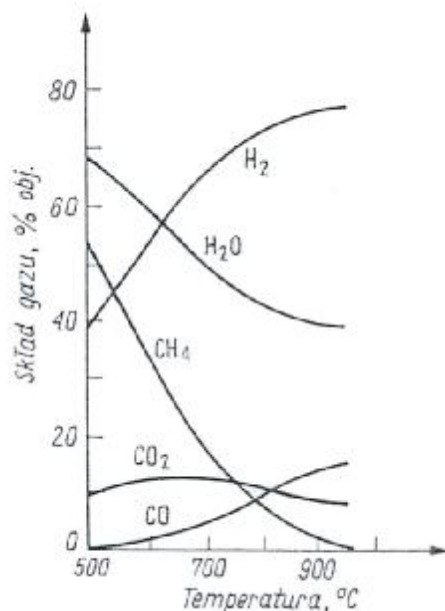
Reakcja konwersji metanu przebiega ze wzrostem objętości, zatem wzrost ciśnienia niekorzystnie wpływa na stan równowagi. Mimo to stosuje się wysokie ciśnienie procesu, ponieważ aparatura może mieć mniejsze rozmiary, a ciepło gazów można efektywniej utylizować.

Stopień przereagowania pary wodnej z metanem jest zależny od temperatury i stężenia substratów. Zależność stopnia przereagowania metanu z parą wodną od temperatury przy różnych składach wyjściowych gazu przedstawia wykres na rysunku 9.



Rys. 9. Zależność stopnia przereagowania metanu z parą wodną od temperatury przy różnych składach wyjściowych gazów [2]

Z wykresu wynika, że wzrost temperatury procesu zwiększa stopień przereagowania metanu, a zwiększenie wartości objętościowego stosunku para wodna – metan (dla tego samego stopnia przereagowania metanu) wpływa na obniżenie temperatury procesu. Ze wzrostem temperatury rośnie stopień konwersji metanu i następuje zmiana równowagowego składu gazu, powodując wzrost wydajności wodoru i tlenku węgla (rysunek 10).



**Rys. 10.** Równowagowy skład gazu przy konwersji metanu z parą wodną w zależności od temperatury ( $p = 3 \text{ MPa}$ ,  $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_4 = 4 : 1$ ) [2]

Proces konwersji metanu z parą wodną (reforming) prowadzi się w temperaturze od 800 do 900°C i pod ciśnieniem 3–4 MPa przepuszczając pary surowca i pary wodnej w stosunku objętościowym 4 : 1 nad katalizatorem niklowym (Ni –  $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Wszystkie katalizatory procesu konwersji węglowodorów z parą wodną zawierają najczęściej nikiel aktywowany na przykład tlenkami glinu, magnezu i chromu. Katalizator pozwala obniżyć temperaturę procesu konwersji do 800°C. Bardzo ważne właściwości fizyczne katalizatora to porowatość i struktura. Katalizatory procesu konwersji łatwo ulegają zatruciu związkami S, zawartość siarki w gazie nie może przekraczać 0,5 mg/m<sup>3</sup>, a węglowodorów nienasyconych 1%. W procesie konwersji metanu firma ICI stosowała na przykład katalizator zawierający 32% NiO, 14% CaO, 54% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i 0,1% SiO<sub>2</sub>. Katalizator ten jest aktywny w procesie konwersji po przeprowadzeniu redukcji tlenku niklu do niklu za pomocą wodoru lub tlenku węgla(II).

#### 4.5.2. Pytania sprawdzające

Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do wykonania ćwiczeń.

1. Jakie parametry mają wpływ na przebieg odwracalnej reakcji metanu z parą wodną?
2. W jaki sposób zapobiega się tworzeniu sadzy?
3. Jaki katalizator stosuje się w reakcji konwersji?
4. Jaką rolę pełni katalizator w procesie konwersji?

### 4.5.3. Ćwiczenia

#### Ćwiczenie 1

Na podstawie równania reakcji konwersji metanu z parą wodną dobierz odpowiednie warunki przebiegu reakcji.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) zapoznać się z materiałem nauczania (4.5.1),
- 2) ustalić surowiec do konwersji z parą wodną,
- 3) zapisać podstawową reakcję konwersji,
- 4) opisać wpływ parametrów na przebieg reakcji konwersji,
- 5) dobrać parametry procesu.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- materiał nauczania (4.5.1).

#### Ćwiczenie 2

Dokonaj analizy wykresów przedstawiających: zależność stopnia przereagowania metanu z parą wodną od temperatury przy różnych składach wyjściowych gazów oraz równowagowy skład gazu przy konwersji metanu z parą wodną w zależności od temperatury. Ustal skład surowców i składu produktów procesu konwersji metanu z parą wodną w temperaturze 8000°C i przy ciśnieniu 3,1 MPa.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) przeanalizować wykresy,
- 2) odczytać z wykresu przedstawionego na rys. 9 stopień przereagowania metanu z parą w temperaturze 800<sup>0</sup>C,
- 3) wskazać najkorzystniejszy skład surowców,
- 4) odczytać z wykresu na rys. 10 równowagowy skład gazu syntezowego otrzymanego w temperaturze 800<sup>0</sup>C pod ciśnieniem  $p = 3$  MPa dla  $H_2O : CH_4 = 4 : 1$ .

Wyposażenie stanowiska pracy:

- materiał nauczania (4.5.1),
- rysunek 9 – materiał nauczania (4.5.1),
- rysunek 10 – materiał nauczania (4.5.1).

#### 4.5.4. Sprawdzian postępów

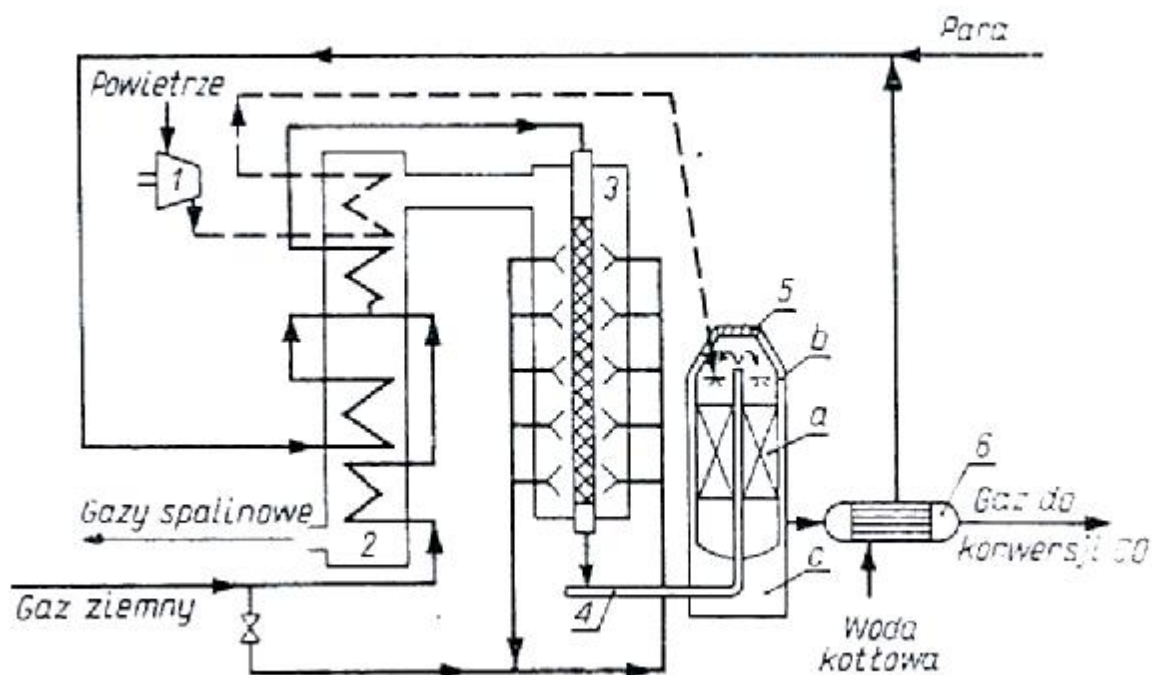
<b>Czy potrafisz:</b>	<b>Tak</b>	<b>Nie</b>
1) odczytać z wykresów stopień przereagowania metanu z parą wodną w danej temperaturze oraz równowagowy skład gazu syntezowego w podanych warunkach?	..	..
2) analizować wyniki odczytów dotyczące składu surowców ?	..	..
3) wskazać surowce do konwersji?	..	..
4) scharakteryzować wpływ parametrów na przebieg reakcji konwersji?	..	..



## 4.6. Wytwarzanie surowego gazu syntezowego w procesie konwersji wysokometanowego gazu ziemnego z parą wodną

### 4.6.1. Materiał nauczania

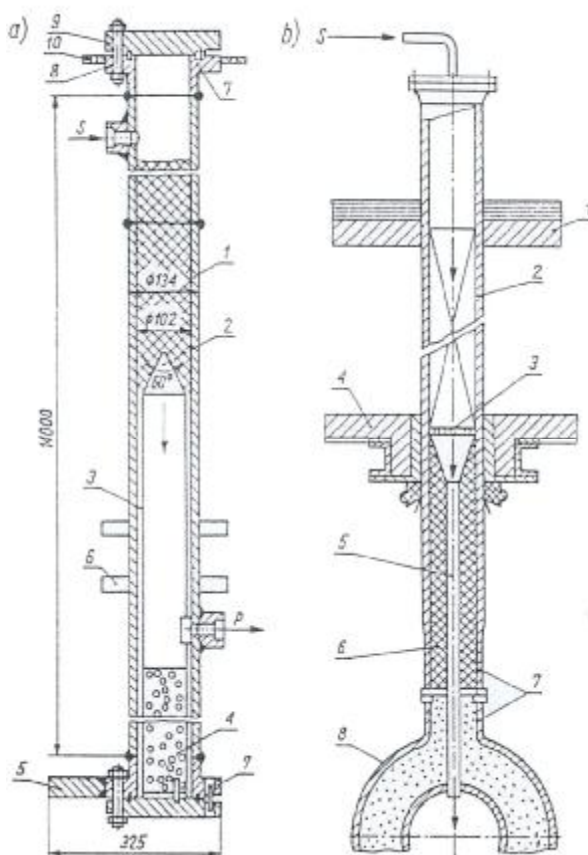
Surowcem do konwersji jest gaz ziemny o dużej zawartości metanu i odsiarczony do zawartości  $0,5 \text{ mg S/m}^3$ . Schemat ideowy podstawowej części instalacji przedstawia rysunek 11.



**Rys. 11.** Podstawowa część instalacji do produkcji gazu syntezowego metodą katalitycznej konwersji wysokometanowego gazu ziemnego z parą wodną: 1 – sprężarka, 2 – komora utylizacji ciepła spalin, 3 – konwektor rurowy opalany palnikami usytuowanymi w ścianach bocznych, 4 – kolektor zbiorczy, 5 – dopalacz, (a – warstwa katalizatora, b – płaszcz wodny, c – tzw. odstożnik płaszcza wodnego), 6 – kocioł utylizator [4]

Podstawowym aparatem instalacji jest konwektor 3 (piec), w którym zawieszono pionowo rury w kilku rzędach o długości 10–15 m wypełnione katalizatorem, zamocowane jednostronnie (od góry) ze względu na znaczne wydłużenie podczas ogrzewania. Średnicę i grubość ścianek rur dobiera się tak, aby utrzymać odpowiednią temperaturę katalizatora (na przykład średnica wewnętrzna rur 80–130 mm, a grubość ścianki 16–21 mm dla procesu prowadzonego pod ciśnieniem 2–4 MPa). Rury reakcyjne (rysunek 12) wykonane są z żaroodpornej stali stopowej zawierającej chrom, nikiel, mangan i krzem. Proces w nich zachodzi w temperaturze do  $950^{\circ}\text{C}$  i pod ciśnieniem do 4 MPa. Do najczęściej występujących awarii należą uszkodzenia rur i kolektorów. Palniki do opalania gazem ziemnym wbudowane mogą być w strop lub ściany boczne konwektora. Reagenty ogrzane w komorze utylizacji do temperatury  $400^{\circ}\text{C}$  ciepłem gazów spalinowych z konwektora i wymieszane wprowadza się do górnej części rur reakcyjnych. W warstwie katalizatora przebiega proces konwersji w temperaturze  $850\text{--}950^{\circ}\text{C}$  i ciśnieniu 2–4 MPa. Gaz poreakcyjny z rur dopływa do kolektorów zbiorczych 4. Każda z rur w konwektorze (jest ich do 900 sztuk) spełnia rolę

reaktora, do ścianek którego przenika ciepło od 130 do 350 kJ/m<sup>2</sup>·h. Ze względu na wysoką temperaturę procesu rury konwektora zamocowane są za pomocą kompensatorów.



**Rys. 12.** Rury reakcyjne konwektorów:

a) Rura reakcyjna konwektora firmy Foster – Wheeler

1 – robocza część rury reakcyjnej wypełniona katalizatorem, 2 – wypukłe dno sitowe, 3 – cylinder oporowy, 4 – blok z betonu stanowiącego izolację cieplną, 5 – dolna opora, 6 – część elementów separujących sąsiadujące rury, 7 – kołnierze, 8 – pierścień uszczelniający, 9 – górna pokrywa, 10 – element systemu podwieszania rury reakcyjnej

b) Rura reakcyjna z dolnym odprowadzeniem gazu

1 – strop konwektora, 2 – część robocza rury reakcyjnej, 3 – ruszt podtrzymujący katalizator, 4 – podłoga konwektora, 5 – rura odprowadzająca gazy poreakcyjne do kolektora, 6 – izolacja cieplna, 7 – zewnętrzny płaszcz ze stali węglowej (w dolnej części rury gdzie temperatura nie przekracza 300<sup>0</sup>C), 8 – kolektor [2].

Postęp w dziedzinie materiałowej pozwala dziś oferować już rury o średnicy wewnętrznej 80 mm i grubości ścianki 10–12 mm co znacznie poprawia warunki wymiany ciepła. Zmiana kształtu pierścieni katalizatora na przykład katalizator 7 – otworowy również poprawia efektywność przemiany chemicznej metanu i wymianę ciepła.

Surowy gaz z rur konwektora wprowadza się do dopalacza 5, miesza się z powietrzem tak, aby ilość zawartego w nim tlenu wystarczyła do reakcji spalania metanu na katalizatorze niklowym. Ciepło gazów z dopalacza lub konwektora wykorzystuje się do produkcji pary (kocioł 6), a gaz kieruje się do instalacji konwersji tlenu węgla. Proces w dopalaczu zachodzi w temperaturze 1000<sup>0</sup>C i jest podobny do procesu półspalania, czyli utleniającej konwersji z parą wodną. Dopalcacz to aparat wyłożony wykładziną odporną na wysokie temperatury, na zewnątrz otoczony płaszczem wodnym. Gaz poreakcyjny z konwektora dopływa przez kolektor zbiorczy i rurę centralną (przedłużenie dopalacza) do dopalacza, miesza się

z powietrzem ogrzewanym uprzednio w komorze (ilość niezbędna do całkowitego przereagowania metanu).

Podczas konwersji gazu ziemnego zachodzi emisja zanieczyszczeń: CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub> i CO – do atmosfery, odprowadzanych z konwektora i kotłów parowych. Rodzaj i ilość zanieczyszczeń zależy od rodzaju surowca i sposobu prowadzenia procesu. W procesie konwersji konwencjonalnej (reforming I) zawartość NO<sub>x</sub> kształtuje się w granicach 200–400 mg/Nm<sup>3</sup>, natomiast w ulepszonym procesie konwencjonalnym (bazujących na zmodyfikowanych instalacjach) emisja NO<sub>x</sub> do atmosfery osiąga wartość 157 mg/Nm<sup>3</sup>, która spełnia kryteria BAT.

Surowy gaz syntezowy, otrzymywany z gazu ziemnego metodą konwersji z parą wodną zawiera oprócz dużej zawartości wodoru i tlenku węgla(II) małe ilości tlenku węgla(IV), kilka procent nieprzereagowanego metanu i pary wodnej pochodzącej z użycia jej w nadmiarze wynoszącym 4 : 1 w stosunku do surowca węglowodorowego.

Jeżeli gaz syntezowy będzie stosowany do produkcji amoniaku, to należy dodatkowo wprowadzić azot z powietrza. Dodaje się go do procesu dopalania metanu i uzyskuje się gaz o potrzebnym składzie. Dopalenie przeprowadza się w warstwie katalizatora niklowego w temperaturze około 1000<sup>0</sup>C.

Natomiast jeżeli gaz będzie stosowany do produkcji wodoru lub syntez organicznych, które mogą być prowadzone z surowców zawierających niewielką domieszkę metanu, to procesu dopalania nie stosuje się. Podczas rozprężania wodoru (w wyniku powstałej nieszczelności), gaz nagrzewa się i może być przyczyną powstawania pożarów w instalacji wytwarzania i oczyszczania surowego gaz syntezowego.

## 4.6.2. Pytania sprawdzające

Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do wykonania ćwiczeń.

1. W jakim aparacie prowadzi się proces katalitycznej konwersji metanu z parą wodną?
2. Jak zbudowane są rury konwektora?
3. Jaka rolę pełnią rury reakcyjne w konwektorze?
4. Jak zbudowany jest dopalacz?

## 4.6.3. Ćwiczenia

### Ćwiczenie 1

Dokonaj analizy schematu instalacji do konwersji wysokometanowego gazu ziemnego wprowadzonego do komputera.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) zapoznać się ze schematem instalacji do konwersji wysokometanowego gazu,
- 2) wskazać surowce wyjściowe,
- 3) rozpoznać aparaty i urządzenia,
- 4) rozpoznać operacje jednostkowe,
- 5) wskazać produkty procesu.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- materiał nauczania (4.6.1),
- rysunek 11 wprowadzony do komputera.

## Ćwiczenie 2

Opisz budowę i zasadę działania konwektora rurowego. Oceń zagrożenia występujące podczas eksploatacji konwektora.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) zapoznać się z materiałem nauczania (4.6.1),
- 2) wyszukać informacje dotyczące budowy konwektora,
- 3) scharakteryzować materiał konstrukcyjny konwektora,
- 4) opisać zasadę działania konwektora,
- 5) ocenić stopień zagrożenia podczas pracy konwektora.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- materiał nauczania (4.6.1),
- model konwektora.

## Ćwiczenie 3

Odsiarczony gaz ziemny zawierający 98% objętościowych metanu i 2% objętościowych azotu w ilości 1000 m<sup>3</sup> zmieszano z parą wodną w stosunku objętościowym 1: 3. Mieszaninę wprowadzono do konwektora, 65% objętościowych metanu uległo przemianie. Sporządź bilans materiałowy.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) zapisać równanie reakcji konwersji metanu z parą wodną,
- 2) obliczyć skład objętościowy i masowy składników gazu ziemnego,
- 3) obliczyć masę pary wodnej,
- 4) obliczyć objętość i masę przereagowanego metanu,
- 5) obliczyć objętość i masę powstałych produktów,
- 6) obliczyć objętość i masę nieprzereagowanego metanu i pary wodnej,
- 7) wyniki obliczeń zapisz w tabeli.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- kalkulator,
- układ okresowy pierwiastków.

## Ćwiczenie 4

Zapoznanie się z przemysłowym procesem konwersji gazu ziemnego z parą wodną – wycieczka do zakładu. Opracowanie bilansu cieplnego dowolnego etapu procesu.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

- 1) zapoznać się z przepisami bhp i ppoż,
- 2) scharakteryzować etapy produkcji,
- 3) wybrać dowolny etap produkcji,
- 4) ustalić rodzaj i ilość reagentów,
- 5) ustalić rodzaj procesów,

- 6) ustalić efekty energetyczne rozpatrywanych reakcji chemicznych i operacji jednostkowych,
- 7) odczytać wartości ciepła właściwych reagentów,
- 8) sporządzić bilans cieplny.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- kalkulator,
- Kalendarz chemiczny.

#### 4.6.4. Sprawdzenie postępów

<b>Czy potrafisz:</b>	<b>Tak</b>	<b>Nie</b>
1) rozpoznać aparaty na schemacie?	..	..
2) wskazać operacje jednostkowe na schemacie?	..	..
3) odczytać surowce i produkty?	..	..
4) scharakteryzować materiał konstrukcyjny aparatów?	..	..
5) określić elementy budowy konwektora i opisywać zasadę działania?	..	..
6) ocenić zagrożenia wynikające z pracy konwektora?	..	..
7) sporządzić bilans materiałowy i cieplny?	..	..

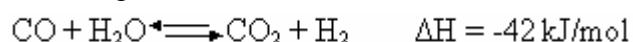
## 4.7. Korygowanie składu gazu syntezowego

### 4.7.1 Materiał nauczania

#### Katalityczna konwersja tlenku węgla(II) z parą wodną jako dodatkowe źródło wodoru

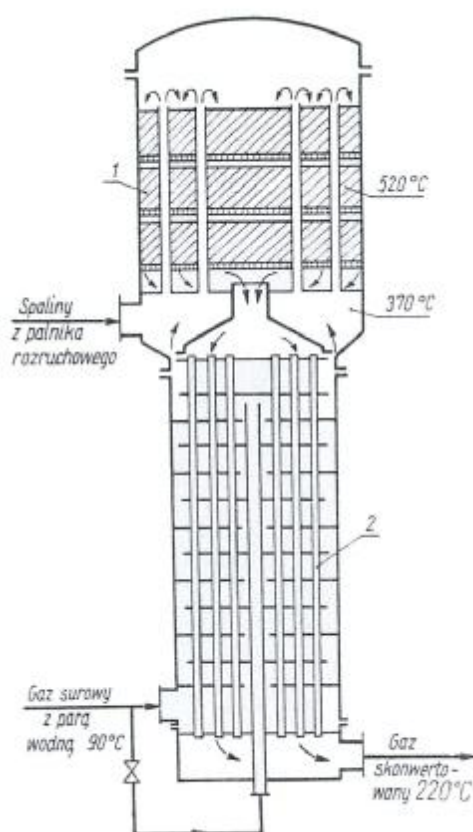
Skład surowego gazu syntezowego otrzymanego z konwersji metanu z parą wodną można korygować w zależności od zastosowania gazu.

Gas surowy stosowany do produkcji amoniaku (wodór lub mieszanina wodoru z azotem) nie może zawierać CO. Usunięcie tlenku węgla(II) opiera się na reakcji konwersji z parą wodną zgodnie z równaniem:



Równowagę reakcji można przesunąć w kierunku tworzenia wodoru. Wraz z obniżeniem temperatury równowaga przesuną się w kierunku większej wydajności wodoru. Zmiana ciśnienia nie ma wpływu na równowagę reakcji, ponieważ przebiega bez zmiany objętości.

Reakcję konwersji tlenku węgla(II) z parą wodną najczęściej prowadzi się w temperaturze około 500°C i w obecności katalizatora ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  aktywowanego dodatkiem  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) pod ciśnieniem około 3 MPa w konwektorze tlenku węgla rysunek 13.



Rys. 13. Konwektor tlenku węgla: 1 – warstwa kontaktu, 2 – rurki wymiennika ciepła [4]

Konwektor jest to aparat, w którym dolną część stanowi wymiennik ciepła, natomiast w górnej części zamontowane są półki sitowe. Surowy gaz syntezowy z parą wodną

(temperatura 90<sup>0</sup>C) wprowadza się do przestrzeni międzyrurowej wymiennika. Mieszanina reakcyjna przepływa ku górze aparatu, ogrzewa się i jest kierowana na półki sitowe z warstwą kontaktu. Zachodzi reakcja konwersji. Następnie przestrzenią rurkową wymiennika opuszcza konwektor jako gaz skonwertowany. Zawartość wodoru w gazie wzrasta o około 5%, CO<sub>2</sub> około 10%, a ilość CO nie przekracza 2%. Reakcja konwersji CO z parą wodną dostarcza dodatkową ilość wodoru w gazie. Zachodzi też utlenienie tlenku węgla do tlenku węgla(IV), który można usunąć metodami absorpcyjnymi. Podczas prowadzenia procesu konwersji należy kontrolować ilość gazu kierowanego do konwersji. Przy mniejszym dopływie gazu może nastąpić spadek temperatury, bowiem ciepło egzotermicznej reakcji konwersji służy do utrzymywania temperatury procesu. Następstwem jest zmniejszenie wydajności reakcji, a nawet przerwanie procesu.

Obsługując konwektor, należy kontrolować:

- temperaturę,
- natężenie przepływu surowego gazu,
- stopień nasycenia parą,
- skład gazu przed konwersją,
- skład gazu po konwersji gazu.

Zwiększona zawartość tlenku węgla(II) w gazie skonwertowanym wskazuje na wadliwy przebieg procesu.

Obecnie stosowane są inne reaktory konwersji tlenku węgla(II) z parą wodną tak zwane reaktory WTKCO i NTKCO (odpowiednio wysoko- i niskotemperaturowej konwersji). Konwersja wysokotemperaturowa WTKCO przebiega w temperaturze około 400<sup>0</sup>C na katalizatorze tlenkowym żelazowo-chromowym. Modyfikowanie katalizatora miedzią prowadzi do zwiększenia jego aktywności. Pozwala to obniżyć temperaturę procesu do około 280<sup>0</sup>C. W wyniku konwersji niskotemperaturowej (NTKCO) zachodzącej na katalizatorze miedziowo-cynkowym w temperaturze około 220<sup>0</sup>C powoduje obniżenie zawartości tlenku węgla(II) do poziomu 0,2–0,4%.

### **Usuwanie tlenku węgla (IV)**

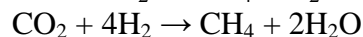
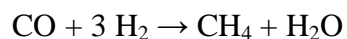
Gaz po konwersji tlenku węgla(II) może zawierać nawet 20% tlenku węgla(IV) i parę wodną. Do usuwania tlenku węgla(IV) z gazu syntezowego metodą chemisorpcji stosowane są różne roztwory chemiczne: węglan potasu aktywowany różnymi dodatkami, wodne roztwory amin pierwszo- i drugorzędowych (MEA, oraz MDEA aktywowana metyldietanoloaminą). Proces z zastosowaniem MEA jest procesem zużywającym zbyt dużo energii i jest niezgodny z standardami BAT. W procesach fizycznych do usuwania tlenku węgla(IV) stosuje się rozpuszczalniki organiczne, na przykład metanol (proces Rectisol). Podczas regeneracji roztworu myjącego następuje uwolnienie tlenku węgla(IV), który wykorzystuje się do produkcji mocznika. Niezagospodarowany tlenek węgla(IV) jest wprowadzany do atmosfery.

Najpopularniejszą metodą wmywania tlenku węgla(IV) jest proces Benfielda z zastosowaniem roztworu węglanu potasu aktywowanego DEA (dietanoloamina). Stosując tę metodę, otrzymuje się tlenek węgla(IV) o czystości sięgającej nawet 99,9% CO<sub>2</sub>. Stosowany jest w przemyśle spożywczym do produkcji ciekłego spożywczego tlenku węgla(IV) po dokładnym oczyszczeniu i skropleniu w nowoczesnych niskotemperaturowych i bardzo wydajnych instalacjach.

### **Metanizacja jako proces finalnego usuwania resztek tlenków węgla**

Gaz syntezowy stosowany do produkcji amoniaku nie może zawierać nawet małych ilości tlenku węgla(II) i tlenku węgla(IV). Resztki tych tlenków usuwa się w procesie

metanizacji prowadzonej na katalizatorze niklowym w temperaturze około 300<sup>0</sup>C i zgodnie z równaniami:

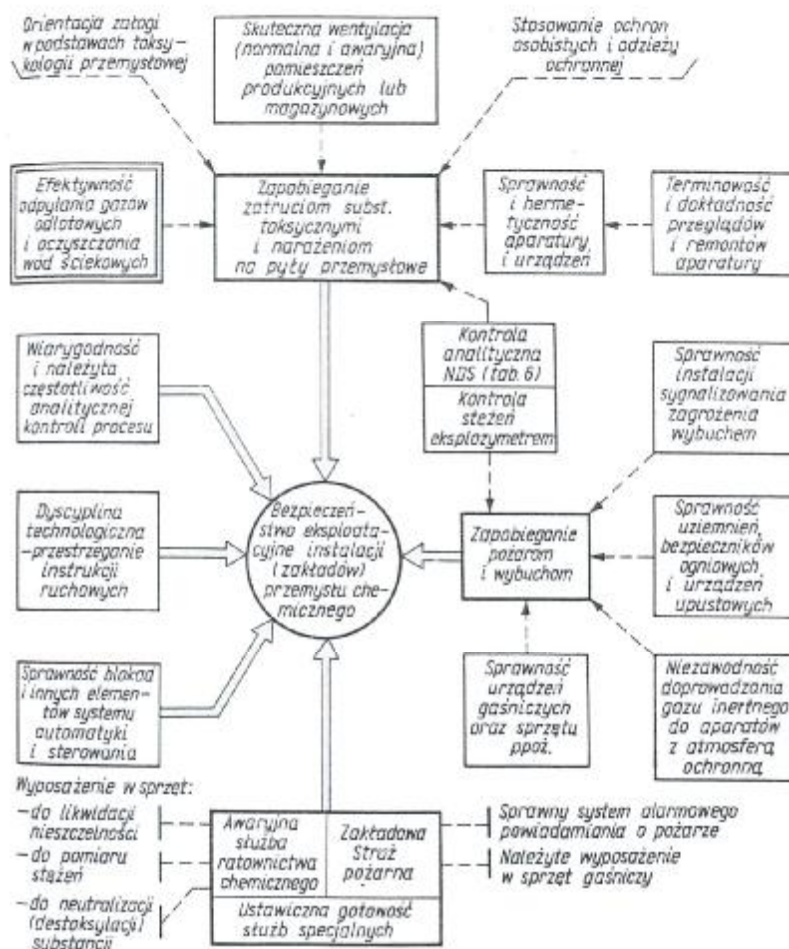


W wyniku metanizacji powstaje metan i woda. Jeżeli gaz stosowany jest do syntezy amoniaku, to należy usunąć z niego wodę. Metoda osuszania zastosowana w „Anwil” S.A. Włocławek (sita molekularne) powoduje osuszanie gazu do punktu rosy minus 80<sup>0</sup>C i oczyszczenie od resztek tlenków węgla. Ulepszenie wprowadzone przez tę firmę spełnia wymagania BAT.

### **Sterowanie procesami wytwarzania gazu syntezowego**

Procesy technologiczne w zakładach sterowane są automatycznie w sterowniach. Sterowanie może odbywać się w poszczególnych instalacjach z zastosowaniem techniki EMC bądź za pomocą systemu automatycznego sterowania SAS. Do sterowni wpływają informacje z poszczególnych instalacji, laboratoriów, zbiorników magazynujących surowce i produkty, a także analizują dane dotyczące aparatury i urządzeń [2]. Systemy komputerowe pozwalają dobrać optymalne warunki prowadzonych procesów i utrzymywać odpowiednie parametry. Praca w zakładach petrochemiczno-rafineryjnych jest sterowana za pomocą automatycznych systemów sterowania, która pozwala prowadzić procesy w sposób bezpieczny i ekonomiczny. Surowcami i produktami w procesach rafineryjno-petrochemicznych są substancje toksyczne, wybuchowe, palne i stwarzające wiele zagrożeń. Automatyzacja procesów produkcji pozwala zapobiec awariom aparatów, skażeniu środowiska, pożarom, wybuchom i niebezpiecznym wypadkom. Poniższy rysunek przedstawia czynniki gwarantujące bezpieczeństwo na stanowiskach pracy jak również elementy ochrony środowiska naturalnego.





Rys. 14. Najważniejsze z pośród czynników decydujących o bezpieczeństwie eksploatacji instalacji produkcyjnych przemysłu syntez chemicznych [2]

#### 4.7.2. Pytania sprawdzające

Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do wykonania ćwiczeń.

1. W jakiej temperaturze i pod jakim ciśnieniem prowadzony jest proces konwersji tlenku węgla(II)?
2. Jaki katalizator stosowany jest w procesie konwersji tlenku węgla(II)?
3. W jakim aparacie zachodzi proces konwersji tlenku węgla(II)?
4. Jaki jest cel prowadzenia procesu konwersji tlenku węgla(II)?
5. Jakie reaktory stosowane są obecnie do konwersji tlenku węgla(II)?
6. Jakie systemy automatycznego sterowania są stosowane w zakładach przemysłu organicznego?

#### 4.7.3. Ćwiczenia

##### Ćwiczenie1

Dokonaj analizy procesu katalitycznej konwersji tlenku węgla z parą wodną.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinienes:

- 1) wskazać surowce,
- 2) zapisać równanie reakcji przebiegającej podczas konwersji tlenku węgla z parą wodną,
- 3) określić wpływ temperatury, ciśnienia na przebieg reakcji,
- 4) wskazać rolę katalizatora,
- 5) wskazać zastosowanie procesu konwersji.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- materiał nauczania (4.7.1)

## Ćwiczenie 2

Opisz budowę i zasadę działania konwektora tlenku węgla(II).

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinienes:

- 1) zapoznać się z materiałem nauczania (4.7.1),
- 2) wyszukać informacje dotyczące budowy konwektora,
- 3) określić zasady kontroli pracy konwektora,
- 4) podać nazwę zachodzącego procesu.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- materiał nauczania (4.7.1),
- rysunek 13 – materiał nauczania (4.7.1).

## Ćwiczenie 3

Dokonaj analizy składu surowego gazu syntezowego otrzymywanego z węgla kamiennego oraz gazu ziemnego, który będzie stosowany do produkcji amoniaku.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinienes:

- 1) określić skład surowego gazu syntezowego otrzymanego z węgla kamiennego oraz z gazu ziemnego,
- 2) określić skład gazu syntezowego do produkcji amoniaku,
- 3) zaplanować sposób korygowania składu surowego gazu syntezowego.

Wyposażenie stanowiska pracy;

- materiał nauczania (4.7.1).

## Ćwiczenie 4

Obserwacja pracy sterowni i aparatów instalacji wytwarzania i korygowania składu gazu syntezowego. Wycieczka do zakładu.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinienes:

- 1) zapoznać się z przepisami bhp i ppoż. obowiązującymi w zakładzie przemysłowym,
- 2) scharakteryzować proces produkcji,
- 3) zapoznać się z systemem sterowania,

- 4) uczestniczyć w nadzorowaniu pracy aparatów i urządzeń w sterowni,
- 5) kontrolować parametry procesów,
- 6) ocenić przebieg procesu.
- 7) sporządzić sprawozdanie.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- sterownia w zakładzie produkcyjnym.

#### 4.7.4. Sprawdzian postępów

<b>Czy potrafisz:</b>	<b>Tak</b>	<b>Nie</b>
1) zinterpretować wpływ parametrów na przebieg procesu w konwektorze?	..	..
2) opisać zasadę działania konwektora?	..	..
3) przedstawić rolę katalizatora w procesie konwersji?	..	..
4) określić zasady kontroli pracy konwektora?	..	..
5) nadzorować przebieg procesu produkcji w sterowni?	..	..

## 5. SPRAWDZIAN OSIĄGNIĘĆ

### INSTRUKCJA DLA UCZNIĄ

Przeczytaj uważnie instrukcję.

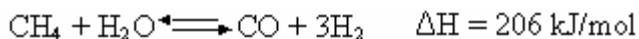
1. Podpisz imieniem i nazwiskiem kartę odpowiedzi.
2. Zapoznaj się z zestawem zadań testowych.
3. Test zawiera 20 zadań. Do każdego zadania dołączone są cztery możliwe odpowiedzi. Tylko jedna odpowiedź jest prawdziwa.
4. Udzielaj odpowiedzi na załączonej karcie odpowiedzi.
5. Prawidłową odpowiedź zaznacz X. W przypadku pomyłki, należy błędną odpowiedź zaznaczyć kółkiem, a następnie ponownie zakreślić odpowiedź prawidłową.
6. Kiedy udzielenie odpowiedzi będzie Ci sprawiało trudność, wtedy odłóż jego rozwiązanie na później i wróć do niego, gdy zostanie Ci wolny czas.
7. Ocenę dostateczną otrzymasz, jeżeli udzielisz prawidłowej odpowiedzi na 13 zadań.
8. Na rozwiązanie testu masz 45 minut.

Powodzenia

## ZESTAW ZADAŃ TESTOWYCH

- Surowy gaz syntezowy jest mieszaniną gazów zawierającą dwa podstawowe składniki:
  - $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2$ ,
  - $\text{CO}$  i  $\text{H}_2$ ,
  - $\text{N}_2$  i  $\text{H}_2$ ,
  - $\text{CH}_4$  i  $\text{H}_2$ .
- Do produkcji gazu syntezowego metodą konwersji stosuje się jako surowiec:
  - węgiel,
  - gaz ziemny wysokometanowy,
  - pozostałości naftowe,
  - ropę naftową.
- Gaz syntezowy zawierający  $\text{H}_2$  stosowany jest do produkcji:
  - amoniaku,
  - metanolu,
  - kwasu octowego,
  - syntezy glikolu.
- Czynnikiem zgazowującym węgiel jest:
  - para wodna i tlen,
  - para wodna i azot,
  - para wodna,
  - tlen i azot.
- Z zakładem zgazowania węgla współpracują pomocnicze instalacje:
  - produkcji azotu,
  - wsadu, tlenowni i siarki,
  - produkcji tlenu,
  - wsadu.
- Azot stosuje się do transportu zmielonego węgla i przedmuchiwania instalacji, ponieważ jest:
  - bezbarwny i bezwonny,
  - nierozpuszczalny w wodzie,
  - niepalny i niewybuchowy,
  - lżejszy od powietrza.
- Gaz ziemny poddaje się odsiarczaniu, ponieważ zawarty w nim  $\text{H}_2\text{S}$  powoduje:
  - korozję rurociągów i dezaktywuje katalizatory,
  - przyśpieszenie procesu odsiarczania,
  - uaktywnienie katalizatora,
  - zwiększa objętość gazów.
- Metan poddawany katalitycznemu procesowi konwersji nie może zawierać więcej siarki niż  $0,5 \text{ mg/m}^3$ . Do konwersji może być użyty metan zawierający siarkę w ilości:
  - $0,4 \text{ g/dm}^3$ ,
  - $0,8 \text{ mg/m}^3$ ,
  - $0,2 \text{ mg/m}^3$ ,
  - $0,2 \text{ mg/dm}^3$ .

9. Reakcja konwersji metanu z parą wodną, przebiega według równania:



W celu zwiększenia wydajności procesu konwersji metanu parą wodną, należy:

- zwiększyć ciśnienie i zwiększyć temperaturę,
  - obniżyć ciśnienie i zwiększyć temperaturę,
  - zwiększyć ciśnienie i obniżyć temperaturę,
  - obniżyć ciśnienie i obniżyć temperaturę procesu.
10. Katalizatory stosowane do konwersji metanu z parą wodną ulegają zatruciu pod wpływem:
- azotu,
  - wodoru,
  - związków siarki,
  - metanu.
11. Metan w ilości 200 m<sup>3</sup> reaguje z parą wodną w stosunku objętościowym 1 : 4. Objętość dodanej pary wynosi:
- 200 m<sup>3</sup>,
  - 400 m<sup>3</sup>,
  - 600 m<sup>3</sup>,
  - 800 m<sup>3</sup>.
12. Proces konwersji metanu z parą wodną prowadzi się w:
- konwektorach,
  - absorberach,
  - adsorberach,
  - piecu pirolitycznym.
13. W procesie Rectisol stosuje się jako absorbent do odsiarczania metanu:
- roztwór MEA i roztwór K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,
  - roztwór MEA,
  - metanol,
  - roztwór K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.
14. Tlenek węgla(II) z surowego gazu syntezowego można usunąć w procesie:
- zgazowania,
  - konwersji z parą wodną i metanizacji,
  - konwersji i zgazowania,
  - destylacji.
15. Gaz syntezowy stosowany do produkcji amoniaku powinien zawierać 75% objętościowych H<sub>2</sub> i 25% N<sub>2</sub>. Właściwy skład posiada mieszanina:
- 150 m<sup>3</sup> H<sub>2</sub>, 50 m<sup>3</sup> N<sub>2</sub>,
  - 200 m<sup>3</sup> H<sub>2</sub>, 25 m<sup>3</sup> N<sub>2</sub>,
  - 100 m<sup>3</sup> H<sub>2</sub>, 25 m<sup>3</sup> N<sub>2</sub>,
  - 70 m<sup>3</sup> H<sub>2</sub>, 20 m<sup>3</sup> N<sub>2</sub>.
16. Dopalacz to aparat wchodzący w skład instalacji do produkcji gazu syntezowego metodą:
- katalitycznej konwersji wysokometanowego gazu,
  - zgazowania gudronu,
  - zgazowania węgla,
  - odsiarczania.

17. Reakcja konwersji tlenku węgla(II) z parą wodną jest źródłem dodatkowej ilości:
- azotu,
  - tlenku węgla(II) i wodoru,
  - wodoru,
  - tlenku węgla(II).
18. W wytwórniach gazu syntezowego zanieczyszczenie środowiska powodują:
- ścieki przemysłowe,
  - gazy odlotowe,
  - ścieki, gazy odlotowe i pyły,
  - pyły.
19. Właściwości toksyczne posiadają następujące składniki surowego gazu syntezowego:
- azot,
  - tlenek węgla(II) i siarkowodór,
  - wodór,
  - tlenek węgla(IV).
20. Instalacje do odsiarczania roztworem MEA i absorpcji tlenku węgla(IV) w roztworach węglanu potasu różnią się:
- budową absorbera,
  - budową desorbera,
  - brakiem wymiennika ciepła między absorberem i desorberem,
  - sposobem doprowadzania absorbenta.

# KARTA ODPOWIEDZI

Imię i nazwisko.....

## Wytwarzanie i oczyszczanie surowego gazu syntezowego

Zakreśl poprawną odpowiedź, wpisz brakujące części zdania lub wykonaj rysunek.

Nr zadania	Odpowiedź				Punkty
1.	a	b	c	d	
2.	a	b	c	d	
3.	a	b	c	d	
4.	a	b	c	d	
5.	a	b	c	d	
6.	a	b	c	d	
7.	a	b	c	d	
8.	a	b	c	d	
9.	a	b	c	d	
10.	a	b	c	d	
11.	a	b	c	d	
12.	a	b	c	d	
13.	a	b	c	d	
14.	a	b	c	d	
15.	a	b	c	d	
16.	a	b	c	d	
17.	a	b	c	d	
18.	a	b	c	d	
19.	a	b	c	d	
20.	a	b	c	d	
<b>Razem:</b>					



## 6. LITERATURA

1. Bogoczek R., Kociołek-Balawajder E.: Technologia chemiczna organiczna. Surowce i półprodukty. Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej, Wrocław 1992
2. Grzywa E., Molenda J.: Technologia podstawowych syntez organicznych. Tom 1. WNT, Warszawa 2000
3. Kostro J.: Elementy, urządzenia i układy automatyki. WSiP, Warszawa 1998
4. Molenda J.: Technologia chemiczna. WSiP, Warszawa 1997
5. Ryng M.: Bezpieczeństwo techniczne w przemyśle chemicznym. Poradnik. WNT, Warszawa 1994
6. [www.pipc.org.pl/pl/download/bat/branza.chemiczna/2005-09-29/nawozy//.pdf](http://www.pipc.org.pl/pl/download/bat/branza.chemiczna/2005-09-29/nawozy//.pdf)