



ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ

ВЕДОМСТВО

(12) Описание изобретения

К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

1

(21) 2301850

(22) 29.06.2023

(46) Бюл. 200, 2023

(71) (72) Институт химии имени В.И. Никитина
Национальной академии наук Таджикистана (TJ).(73) Шарифов А. (TJ); Мирсаидов У.М. (TJ); Шод-
монова М.А. (TJ); Гадоев Т.Х. (TJ); Гайбуллоева З.Х.
(TJ).(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА
И ДИОКСИДА УГЛЕРОДА
ДЛЯ СИНТЕЗА АММИАКА И КАРБАМИДА

56) Источники информации

Патент Республики Таджикистан №974 от
19.06.2018. Способ газификации угля для получе-
ния тепла и химических веществПатент Республики Таджикистан № 1051 от 16.
05.2019. Способ газификации угля.Справочник азотчика—2-е изд., перераб.,
М:Химия,1986.-512с.(57) Изобретение относится к химической техно-
логии, а именно к способам получения газов для
синтеза аммиака и карбамида.Предлагаемый способ получения водоро-
да и оксида углерода для синтеза аммиака и кар-
бамида с предварительным выделением летучих и
смолистых компонентов состава угля с их утили-

2

зацией и проведением газификации углерода веще-
ствами-окислителями при соотношении (в моль-
ном отношении) $C : O_2 : H_2 = 1 : (0,30-0,35) :$
(0,3-0,4) осуществляется автотермически с получе-
нием чистых газов H_2 и CO_2 , необходимых для
синтеза аммиака и карбамида, помимо H_2 и CO_2 ,
ещё по данному способу получают водяной пар,
азот, все летучие и смолистые компоненты состава
угля, золу угля и другие вещества, которые являют-
ся ценными для использования согласно своим
компонентным составам. Способ является безот-
ходным и осуществляется без потребности тепла
извне, тепло горячих стадий способа используется
для нагрева угля и получения углерода для газифи-
кации, получения водяного пара, применяемого в
самом способе для окисления углерода и моноокси-
да углерода, часть полученных веществ применяет-
ся вне способа для иных целей и т.п.

Таким образом, осуществление способа в
промышленном масштабе позволяет существенно
повышать эффективность производства получае-
мых химических веществ при одновременном сни-
жении их материально-энергетических затрат с со-
блюдением экологической чистоты природы.

Изобретение относится к химической технологии, а именно к способам получения газов для синтеза аммиака и карбамида

Известен способ газификации угля для получения тепла и химических веществ [1], согласно которому газы для производства аммиака и карбамида получают газификацией угля, который предварительно очищается от сопутствующих углероду компонентов и в газогенераторе осуществляется паровая или паровоздушная (парокислородная) газификация углерода. Процессы очищения угля от смолистых и летучих компонентов и его газификации осуществляются в двух разных реакторах. Состав полученного генераторного газа многокомпонентный и генераторный газ нельзя напрямую использовать для синтеза аммиака и карбамида.

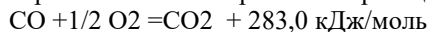
В качестве наиболее близкого аналога выбрана способ газификации угля [2], в котором реактор для отделения летучих и смолистых веществ от углерода состава угля нагревается генераторным газом, выходящим из газогенератора. Процессы очищения угля от сопутствующих углероду компонентов и газификация углерода веществами окислителями также осуществляется в двух реакторах: нагрев угля осуществляется в реакторе предварительного нагрева, а газификация углерода - в газогенераторе.

Недостатками известных способов заключается в том, что в обоих случаях составы образующего генераторного газа из-за многокомпонентности не пригодны для их прямого использования для синтеза аммиака и карбамида. Кроме того, в названных известных способах газификации угля используются по два реактора для получения генераторного газа: в первом реакторе осуществляется очистка угля от летучих и смолистых компонентов, а во втором реакторе осуществляется газификация углерода. Такой способ газификации угля является много затратной по расходу тепла и энергии, и материальных расходов на оборудования, а также является сложным в управлении технологическими процессами. Получение углерода и его газификация в двух отдельных реакторах не способствует обеспечению автотермозного осуществления газификации угля. Для синтеза аммиака и карбамида необходимо использование чистых газовых смесей без примесей: для синтеза аммиака следует использование азото-водородной смеси, состоящего только из ($N_2 + H_2$), а для синтеза карбамида – смесь, состоящая из ($NH_3 + CO_2$). Основным сырьём получения азота является воздух, а сырьём для получения оксида углерода и водорода является смесь углерода с кислородом и водяным паром, а для получения CO_2 оксид углерода конвертируют водяным паром.

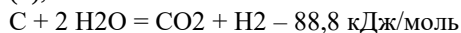
Целью изобретения является обеспечение автотермичности процесса газификации углерода и получения чистых водорода и диоксида углерода для синтеза аммиака, и карбамида. Реакция (1) быстрая и сильно экзотермическая, за счёт повышения теплоты реакционной зоны ускоряется

Поставленная цель достигается тем, что состав смеси окислителей из кислорода и водяного пара для газификации углерода выбирается таким образом, чтобы обеспечивал протекание автотермичности процесса газификации углерода для получения чистых водорода и оксида углерода. Для этого, способ осуществляется в цельном двухступенчатом реакторе с двойным корпусом типа «Труба в трубе», внешняя поверхность внутреннего корпуса которой обогревается теплом горячего генераторного газа, выходящего из зоны газификации углерода в межкорпусное пространство реактора. Получение чистых CO и H_2 при автотермичности работы реактора обеспечивается при газификации углерода смесью кислорода и водяного пара при соотношениях реагирующих веществ (в мольном отношении) $C : O_2 : H_2 = 1 : (0,30-0,35) : (0,3-0,4)$. Газификация углерода данной смесью кислорода и водяного пара осуществляется при температурах $750-1300^\circ C$. После охлаждения генераторного газа до температур $320-330^\circ C$ оксид углерода его состава конвертируется водяным паром для превращения в CO_2 при соотношении (моль: моль) $CO : H_2O = 1:1$. Сущность предлагаемого способа объясняется технологической схемой, представленной на Фиг 1. Уголь подаётся в газогенератор 1 для газификации углерода его состава кислородом и водяным паром. Газогенератор выполнен в виде двухступенчатого реактора типа «Труба в трубе» (Фиг 2). На первой ступени реактора нагревом тела внутреннего корпуса теплом горячего генераторного газа, при температурах до $500-550^\circ C$ от углерода состава угля освобождаются все сопутствующие органические компоненты и выводятся для охлаждения в конденсационную колонну 2. В конденсационной колонне выдерживается градиент температуры по её высоте, где каждый компонент газообразной смеси в зависимости от температуры своей конденсации превращается в соответствующую жидкость, которая собирается в отдельности для дальнейшего использования. Освобождённый от сопутствующих органических компонентов углерод при температурах $650-700^\circ C$ пластифицируется и в таком состоянии поступает во вторую ступень реактора, куда в верхней зоны данной ступени реактора навстречу углерода подаётся кислород при соотношении $C : O_2 = 1 : (0,3-0,35)$ (моль:моль). Кислород получают одновременно с азотом реакторе разделения воздуха 3, азот используется для синтеза аммиака. Вслед за кислородом в зону газификации углерода подаётся насыщенный водяной пар в соотношениях $C : H_2O = 1 : (0,3-0,4)$ (моль:моль). Водяной пар в реактор газификации углерода подаётся из котла –утилизатора тепла 4, где тепло генераторного газа также используется для получения водяного пара $CO + H_2 - 131,5 \text{ кДж/моль}$ (2), также и скорость эндотермической реакции. Углерод газифицируется по следующим реакциям [3] $C + 1/2 O_2 = CO + 110,6 \text{ кДж/моль}$ (1), $C + H_2O =$

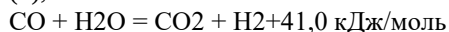
(2), поэтому процесс газификации углерода протекает быстро. При варьировании количественного соотношения окислителей между собой по отношению к количеству углерода процесс газификации углерода кислородом и водяным паром возможно и протекание реакции



(3),



(4),



(5).

Однако, в предложенном способе протекание реакции (3)–(5) невозможно по двум причинам: согласно термодинамическим показателям при температурах 800–1200°С равновесная концентрация CO_2 и H_2O равняется нулю [3]; кислород и водяной пар для газифицирования углерода дозируются в количествах, необходимых для его окисления только до CO , для протекания реакции (3–5) их количество будет недостаточным.

Температурный режим процесса газификации углерода и использования строго дозированного количества окислителей, необходимого для окисления углерода только до CO , позволяют, чтобы в генераторном газе будут присутствовать только водород H_2 и оксид углерода CO .

Из внутреннего объёма второй ступени реактора 1 генераторный газ поступает в его межкорпусное пространство и нагревает внутреннее тело реактора. Вывод генераторного газа из зоны газификации через межкорпусное пространство реактора обеспечивает стабильность теплового режима процесса газификации углерода. Генераторный газ, обогревая всё тело внутреннего корпуса реактора, в первой ступени реактора через стенку внутреннего корпуса нагревает поступающего в реактор угля до температур 650–700°С. Далее генераторный газ по выходу из верхней части реактора поступает в котёл-утилизатор тепла 4, где используется для получения насыщенного водяного пара. При этом, генераторный газ охлаждается, а водяной пар используется для газификации углерода во второй ступени реактора 1.

Из нижней части второй ступени реактора 1 зола угля выводится в котёл-утилизатор тепла 5, где после охлаждения используется как сырьё в производствах строительных материалов (цемент, бетон) или для других целей. Водяной пар, образующийся в котле-утилизаторе 5, используется во внутрицикловом производстве способа.

Охлаждение генераторного газа в котле-утилизаторе тепла 4 осуществляется до температур 320–330°С, с этой температурой генераторный газ направляется в реактор конверсии оксида углерода 5, где на низкотемпературном катализаторе при мольном соотношении $\text{CO}:\text{H}_2\text{O}=1:1$ осуществляется окисление CO до CO_2 по реакции (5). В реактор 5 водяной пар подаётся из котла-утилизатора тепла 4.

В реакторе 6 количество образующегося CO_2 в мольном или объёмном измерении будет равно количеству CO или количеству C , а количеств

углерода может протекать в пределах температур от 750–800°С до 1200–1300°С.

водорода в составе генераторного конвертированного газа возрастает на величину, эквивалентную количеству CO_2 . Конвертированный генераторный газ по выходу из реактора 6 охлаждается в котле-утилизаторе тепла 7 до обычных температур, затем поступает в абсорбер 8 для выделения из его состава CO_2 абсорбцией раствором щелочи. В десорбере 9 при температурах 110–120°С осуществляется десорбция CO_2 из раствора щелочи.

В качестве щелочи для абсорбции CO_2 можно использовать этаноламины (моно- или диэтаноламины), которые широко применяются в химической технологии в качестве абсорбента CO_2 [3]. После отделения CO_2 от конвертированного газа оставшийся водород направляется в реактор синтеза аммиака 10, куда также поступает азот из агрегата разделения воздуха 3. Из реактора 10 аммиак поступает в реактор синтеза карбамида 11, куда также поступает диоксид углерода из десорбера 9. В реакторах 10 и 11 синтез аммиака и карбамида осуществляется по оптимальным технологиям.

В представленном способе получения водорода и оксида углерода для синтеза аммиака и карбамида не имеются отходы: летучие и смолистые компоненты состава угля, также и зола угля, после соответствующего выделения используются согласно их составам по функциональным назначениям. Водяной пар, образующийся в котлах утилизаторах тепла 4 и 6, используется для газификации углерода в реакторе 1 и для конверсии CO в реакторе 5. Примеси, выделяемые из воздуха при получении азота и кислорода в реакторе разделения воздуха 3 (фракции аргона и др.) также утилизируются. В предлагаемом способе последовательно в чистом виде получают всех сопутствующих углероду компонентов состава угля, O_2 , N_2 , CO , H_2 , H_2O пар, золу угля, NH_3 и $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

Фиг 1. Технологическая схема способа получения водорода и оксида углерода для синтеза аммиака и карбамида: 1 – двухступенчатый газогенератор; 2 – конденсационная колонна; 3 – реактор разделения воздуха; 4, 5, 7 – котлы утилизаторы тепла; 6 – реактор конверсии оксида углерода; 8 – абсорбер диоксида углерода; 9 – десорбер диоксида углерода; 10 – реактор синтеза аммиака; 11 – реактор синтеза карбамида.

Фиг 2. Двухступенчатый газогенератор: А – первая ступень; Б – вторая ступень: 1 – внешний корпус газогенератора; 2 – внутренний корпус газогенератора; 3 – штуцер ввода угля в газогенератор; 4 – штуцер вывода летучих и смолистых компонентов из газогенератора; 5 – штуцер вывода золы из газогенератора; 6 – штуцер ввода кислорода в газогенератор; 7 – штуцер ввода водяного пара в газогенератор; 8 – штуцер вывода генераторного газа из газогенератора.

Примеры осуществления способа получения водорода и оксида углерода для синтеза аммиака и карбамида:

Для газификации используется 1000 кг уголь состава, мас. %: C—81,0; H—5,2; N—1,0; O—2,0; S—1,4; зола—5,3; влажность—4%.

При нагреве 1000 кг угля данного состава в первой ступени (А) газогенератора до температурах 650–700°C из состава угля выделяются все летучие и смолистые вещества. Пластифицированный углерод во второй ступени газогенератора (Б) газифицируется поступающей снизу в зоны газификации паро-кислородной смесью.

Пример 1. В качестве окислителя углерода используют смесь кислорода и водяного пара при соотношении $C: O_2:H_2O = 1:0,35:0,3$ (мольное отношение). Для газификации 810 кг (67,5 кмоль) углерода расходуются 23,625 кмоль (756 кг) O_2 и 20,25 кмоль (364,5 кг) водяной пар. В газогенераторе 1 при газификации углерода образуются: 67,5 кмоль (1890 кг) CO и 20,25 кмоль (40,5 кг) H_2 . Температура генераторного газа после газификации углерода с учётом 10 % потери тепла равна 1292–1295°C.

При конверсии 67,5 кмоль CO с 67,5 кмоль водяного пара в реакторе 5 образуются 67,5 кмоль (2970 кг) CO_2 и 67,5 кмоль (135 кг) H_2 . Общее количество H_2 после конверсии CO будет 87,75 кмоль или 40,5 + 135 = 175,5 кг H_2 . Из 87,75 кмоль H_2 образуется 58,5 кмоль или 994,5 кг NH_3 . Из 994,5 кг NH_3 образуется 29,25 кмоль или 1755 кг $CO(NH_2)_2$. Для получения 1755 кг карбамида расходуются 29,25 кмоль или 1287 кг CO_2 . Количество неиспользованного CO_2 38,25 кмоль или 1683 кг.

Для получения 994,5 кг аммиака из 175,5 кг водорода необходимо 29,25 кмоль или 819 кг N_2 . При разделении 1000 кг воздуха образуется 790 кг N_2 , тогда для получения 819 кг азота следует разложить 1037 кг воздуха.

Пример 2. Количественное соотношение окислителей к количеству газифицирующего углерода $C: O_2: H_2O = 1:0,3: 0,4$ (мольное отношение). Для газификации 810 кг углерода расходуются 648 кг O_2 и 486 кг водяного пара. Образуются 1890 кг CO и 54 кг H_2 . Температура генераторного газа с учётом 10 % потери тепла 757°C.

После конверсии CO образуются 2970 кг CO_2 и 135 кг H_2 , количество водорода в общем количестве конвертированного газа 189 кг. Из 189 кг H_2 образуется 1071 кг NH_3 , на его образование расходуются 882 кг N_2 . Для получения данного количества азота расходуются 1117 кг воздуха.

Из 1071 кг аммиака образуется 1980 кг $CO(NH_2)_2$, для которого расходуются 1452 кг CO_2 . Остаток CO_2 составит 1518 кг.

Пример 3. Количественное соотношение окислителей к количеству газифицирующего углерода $C: O_2: H_2O = 1:0,325: 0,35$ (мольное отношение). Для газификации 810 кг углерода расходуются 702 кг O_2 и 425,25 кг водяного пара. Образуются 1890 кг CO и

43,875 кг H_2 . Температура генераторного газа с учётом 10 % потери тепла 982°C.

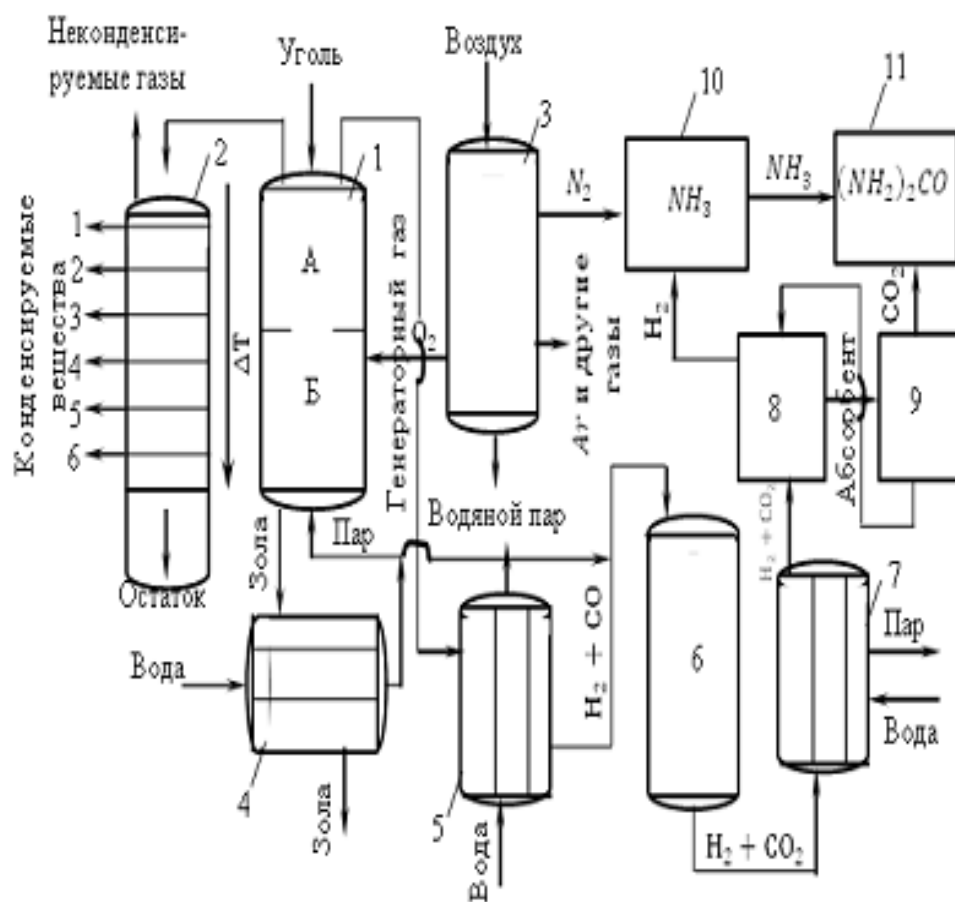
После конверсии CO образуются 2970 кг CO_2 и 135 кг H_2 , количество водорода в общем количестве конвертированного газа 178,875 кг. Из 178,875 кг H_2 образуется 1013,6 кг NH_3 , на его образование расходуются 834,7 кг N_2 . Для получения данного количества азота расходуются 1057 кг воздуха. Из 1013,6 кг аммиака образуется 1789 кг $CO(NH_2)_2$, для которого расходуются 1312 кг CO_2 . Остаток CO_2 составит 1658 кг.

Для осуществления автотермичного способа газификации углерода количество водяного пара в составе окислителя ограничено до 0,4 моль на 1 моль C, из-за чего количество образующего водорода будет недостаточным для получения количества аммиака, необходимого для полного связывания образующего в способе диоксида углерода из 1 моль C, поэтому часть диоксида углерода остаётся свободной после синтеза карбамида. Данное количество CO_2 можно использовать для других целей.

При наличии водорода, полученного из других источников, можно синтезировать дополнительное количество NH_3 , и с его использованием синтезировать карбамид из оставшегося количества CO_2 . Тогда общее количество получаемого карбамида из 1000 кг угля или 810 кг углерода будет 4050 кг. Подытоживая приведённые результаты можно заключить, что предлагаемый способ получения водорода и оксида углерода для синтеза аммиака и карбамида с предварительным выделением летучих и смолистых компонентов состава угля с их утилизацией и проведением газификации углерода веществами-окислителями при соотношении (в мольном отношении) $C: O_2: H_2 = 1: (0,30-0,35): (0,3-0,4)$ осуществляется автотермически с получением чистых газов H_2 и CO_2 , необходимых для синтеза аммиака и карбамида, помимо H_2 и CO_2 , ещё по данному способу получают водяной пар, азот, все летучие и смолистые компоненты состава угля, золу-угля и другие вещества, которые являются ценными для использования согласно своим компонентным составам. Данный способ является безотходным и осуществляется без потребности тепла извне, тепло горячих стадий способа используется для нагрева угля и получения углерода для газификации, получения водяного пара, применяемого в самом способе для окисления углерода и монооксида углерода, часть полученных веществ применяется вне способа для иных целей и т.п.

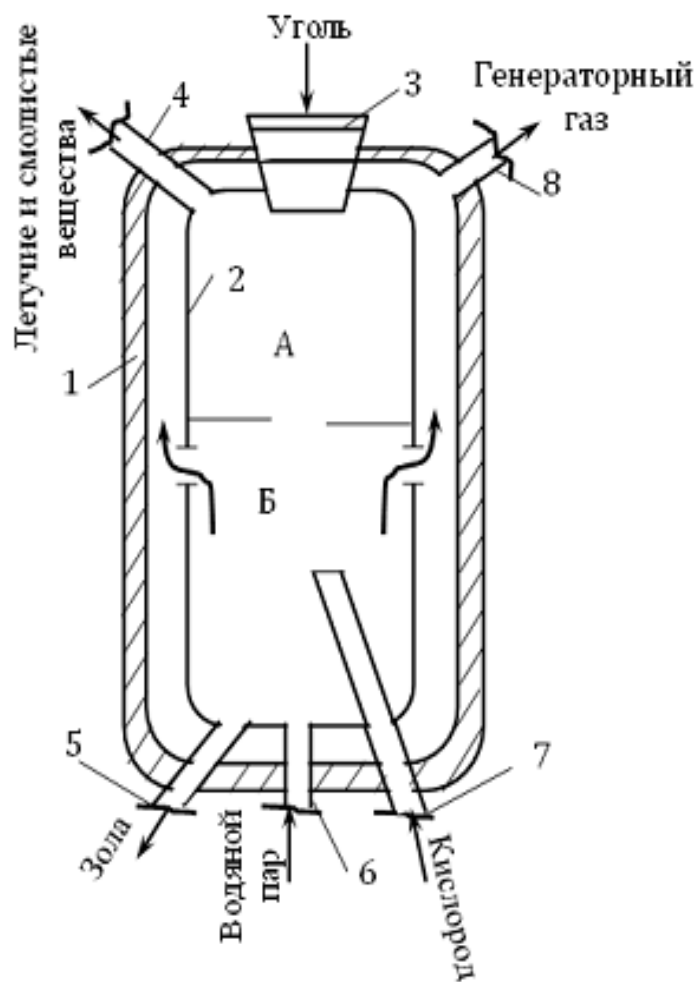
Таким образом, осуществление способа в промышленном масштабе позволяет существенно повышать эффективность производства получаемых химических веществ при одновременном снижении их материально-энергетических затрат с соблюдением экологической чистоты природы.

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА И ДИОКСИДА УГЛЕРОДА ДЛЯ СИНТЕЗА АММИАКА И КАРБАМИДА



Фиг.1

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА И ДИОКСИДА УГЛЕРОДА ДЛЯ СИНТЕЗА АММИАКА И КАРБАМИДА



Фиг. 2

Формула изобретения

Устройство для физиотерапии содержащее блок питания, генератор тока, управляемый генератором тока, соединенный через блок токовой отсечки с блоком питания, а также блок контроля и защиты по току, блок индикации тока и индикатор аварии по току, снабжено узлом таймера, при этом управляемый генератор тока соединен с блоком контроля и защиты по току и с блоком индикации тока, блок контроля и защиты по току соединен с блоком токовой отсечки, блоком управления запуском процедуры, соединенного с блоком индикации, блоком сравнения и блоком управления запуском процедуры, а блок сравнения соединен с задатчиком времени процедуры и блоком управления запуском процедуры, генератор частоты тока, соединённое с усилителем час-

тоты, блок формирования радиосигнала, блока управления через телефон или компьютера и блок защиты по току, отличающийся тем, что оно дополнительно содержит две выходные транзисторные ключи, соединённые с электродами для электростимуляции и электросона, а также модуль Bluetooth для приема команд управления, установленными в блоке генератора частоты тока. Устройство по пункту 1, отличающееся тем, что параллельно к транзисторным ключам соединены конденсаторы для сглаживания пульсаций тока. Устройство по пункту 1, отличающееся тем, что между транзисторными ключами и электродами последовательно соединены индикаторные лампы для определения надёжного контакта к теле пациента.

Компьютерный набор: Алиева Л..

Заказ	Тираж	Подписное
Национальный патентно-информационный центр РТ 734042, г. Душанбе, ул. Айни, 14а		