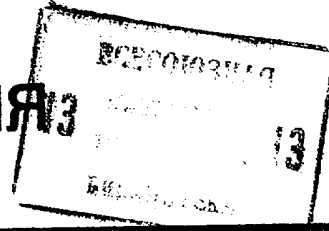




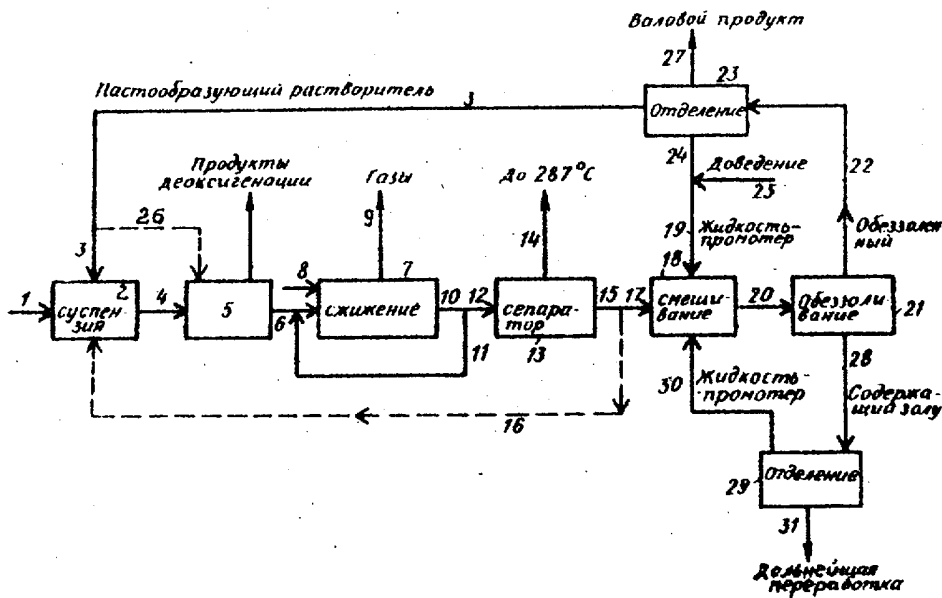
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ



- (21) 2367257/23-26
- (22) 04.06.76
- (31) 584627
- (32) 06.06.75
- (33) США
- (46) 23.06.84. Бюл. № 23
- (72) Морган Чон-Юан Че и Джордж Джо-
зеф Снелл (США)
- (71) Дзе Ламмас Компани (США)
- (53) 662.73(088.8)
- (56) 1. Патент США № 3488279,
кл. 208-10, опублик. 1970.
- (54)(57) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЖИДКИХ
УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ БУРОГО УГЛЯ, вклю-

чающий предварительную обработку уг-
ля углеводородным растворителем
при 260-400°C и давлении 2,1-
21 кгс/см² до удаления более 10%
связанного кислорода и последующую
гидрогенизацию при 315-482°C и дав-
лении 35-280 кгс/см², отлича-
ющийся тем, что, с целью по-
вышения выхода целевых продуктов
за счет предотвращения разделения
угля и растворителя, используют
растворитель, содержащий более
25 мас.% фракции, кипящей при темпе-
ратуре выше 427°C.



(19) SU (11) 1099847 A

Изобретение относится к процессам получения жидких продуктов из угля, а более конкретно к процессу осуществления гидрогенизации бурого угля.

Известен способ получения жидких углеводородов из бурого угля, включающий предварительную обработку угля углеводородным растворителем, кипящим при 287-426°C, при 260-400°C и давлении 2,1-21 кгс/см² до удаления более 10% связанного кислорода и последующую гидрогенизацию при 315-482°C и давлении 35-280 кгс/см² [1].

Недостатком известного способа является разделение угля и растворителя в процессе гидрогенизации, что приводит к снижению выхода жидких целевых продуктов.

Целью изобретения является повышение выхода целевых продуктов за счет предотвращения разделения угля и растворителя.

Поставленная цель достигается тем, что согласно способу получения жидких углеводородов из бурого угля, включающему предварительную обработку угля углеводородным растворителем при 260-400°C и давлении 2,1-21 кгс/см² до удаления более 10% связанного кислорода и последующую гидрогенизацию при 315-482°C и давлении 35-280 кгс/см², используют растворитель, содержащий более 25 мас.% фракции, кипящей при температуре выше 427°C.

Предназначенный для обработки в ходе процесса гидрогенизации уголь частично деоксигенируют или декарбоксилируют с помощью обработки при нагреве. В процессе обработки происходит выделение двуокиси углерода, воды и небольших количеств окиси углерода, являющихся основными продуктами. Могут также образоваться небольшие количества органических оксигенированных соединений, а также небольшое количество легких углеводородных газов (C₁-C₄). Обработку угля до проведения гидрогенизации проводят при условии, что по меньшей мере 10% органического кислорода, содержащегося в угле, из него выводились, причем в общем случае содержание органического кислорода в угле должно снижаться на 15-60%. Термическая обработка осу-

ществляется при температуре не ниже 250°C, обычно при температуре порядка 285-400°C, и давлении ниже 21 атм, обычно при давлении порядка 2,1-21 ати. Термическая обработка проводится в течение периода времени, достаточного для достижения требуемого удаления кислорода, причем это время составляет 0,05-2 ч.

Следует отметить, что хотя гидрогенизацию проводят в пастообразующем растворителе конкретного типа, деоксигенация суббитуминозного и/или лигнитного угля может быть осуществлена в пастообразующих растворителях, отличающихся от используемых на последующей стадии гидрогенизации.

Предварительная обработка бурого угля с осуществлением его деоксигенации снижает валовую потребность в водороде в ходе гидрогенизации. Бурые угли имеют содержание кислорода порядка 15-30 вес.% (в пересчете на горячую массу) в сравнении с битуминозными углями, которые имеют в общем содержание кислорода 4-12 вес.% (в расчете на горючую массу). Следовательно, за счет деоксигенации бурого угля существенно снижается потребность в водороде в ходе последующей гидрогенизации.

Гидрогенизацию бурого угля осуществляют с применением пастообразующего растворителя местного происхождения, т.е. пастообразующего растворителя, происходящего из бурого угля, при содержании в пастообразующем растворителе по меньшей мере 25 вес.% компонентов, кипящих выше 427°C, предпочтительно 35-70 вес.% компонентов, кипящих выше 427°C. Пастообразующий растворитель имеет около 5 об.% составляющих, имеющих температуру дистилляции около 287°C, хотя в пастообразующий растворитель могут быть включены и более низкокипящие компоненты, т.е. пастообразующий растворитель может включать компоненты, кипящие ниже 287°C, при условии, что пастообразующий растворитель включает 25 вес.% компонентов, кипящих выше 427°C. Приведенные температурные величины скорректированы на 1 атм. Использование пастообразующего растворителя местного происхождения,

имеющего компоненты, кипящие выше 427°C, в количестве 25 вес.% для гидрогенизации бурого угля, обеспечивает пребывание угля в диспергированном состоянии, тогда как применение пастообразующего растворителя местного происхождения, не имеющего подобных более тяжелых компонентов, ведет к потере углем дисперсности, в результате чего уголь накаливается в реакторе и снижается выход целевых продуктов.

Гидрогенизацию бурого угля осуществляют при 315-426°C, предпочтительно 343-454°C, и давлении приблизительно 35-281 атм.

Гидрогенизацию в общем случае проводят в присутствии подходящего катализатора гидрогенизации, которым обычно является окисел и/или сульфид металла группы 65 и/или 8, нанесенный на подходящий носитель, такой как глинозем или кремнезем-глинозем. Предпочтительными катализаторами являются молибдат кобальта, молибдат никеля и сульфид никель-вольфрама. Катализатор может быть выполнен в виде экструдатов, таблеток, сфер или неупорядоченно отформованных частиц и может иметь произвольные размеры подобных частиц, причем предварительным интервалом размеров частиц является диапазон 0,42-4,76 мм. Контактное взаимодействие может быть осуществлено с помощью одного из известных методов, включая добавление катализатора в виде порошка, использование неподвижного слоя катализатора, псевдооживленного слоя катализатора, кипящего слоя и т.п. Предпочтительным методом является использование восходящего расширяющегося слоя. Гидрогенизация может быть осуществлена в одном или нескольких реакторах, причем предпочтительно использование конструкции с последовательным соединением двух или трех реакторов.

На чертеже представлена блок-схема, иллюстрирующая предлагаемый способ.

Измельченный, частично высушенный (влажностью 3-15%) бурый уголь, по линии 1 вводят в зону 2 суспендирования угля, где уголь суспендируют в пастообразующем растворителе, вводимом по линии 3. Пастообразующий растворитель местного происхождения

содержит по меньшей мере 25 вес.% компонентов, кипящих выше 425°C. Суспендирование угля в пастообразующем растворителе осуществляют при 65-230°C и давлении 0-3,5 ати с получением угольной суспензии в пастообразующем растворителе, содержащей 25-45 вес.% угля. В ходе операции суспендирования может выделяться некоторое количество паров воды, которые выводятся из зоны суспендирования с помощью вентиляционной системы.

Суспензию угля в пастообразующем растворителе выводят из зоны 2 суспендирования по линии 4 и подают в зону 5 термической обработки, где угольная суспензия подвергается термической обработке для обеспечения деоксигенации угля, причем продукты деоксигенации выводятся из зоны обработки. Зона термической обработки работает при условиях, обеспечивающих по меньшей мере 10% удаления, а в общем случае - 15-60% удаления соединений с органическим кислородом, присутствующих в угле.

Частично деоксигенированную угольную пасту выводят из зоны 5 обработки по линии 6 и подают в зону 7 гидрогенизации вместе с водородсодержащим газом, поступающим по линии 8. Водородсодержащий газ и угольная паста могут быть предварительно смешаны до поступления в зону 7 гидрогенизации. Зона гидрогенизации содержит катализатор и работает при условиях, обеспечивающих гидрогенизацию бурого угля. Зона гидрогенизации выполнена в виде реактора с восходящим расширяющимся слоем, причем два или три таких реактора соединены последовательно. Возможно использование и других типов реакторов в зоне гидрогенизации.

Газообразные продукты отводятся из зоны гидрогенизации по линии 9, а продукт гидрогенизации угля выводится по линии 10. В некоторых случаях часть продукта гидрогенизации рециркулируют по линии 11, хотя в большинстве случаев подобная рециркуляция не требуется.

Валовый продукт гидрогенизации угля по линии 12 вводится в дистиляционную зону 13 для выделения из него более легких компонентов. Зона 13 работает на проведение дис-

тиллиции с отделением материалов, кипящих при температурах приблизительно до конечной точки кипения жидкости-промотера обеззоливания, которая используется на последующей стадии обеззоливания. Компоненты более летучие, чем кипящие, при 287-315°C выводятся из зоны 13 по линии 14, причем эти продукты формируют часть валового продукта гидрогенизации угля.

Остаточный продукт выводится из зоны 13 по линии 15 и часть его рециркулируют в суспензионную зону 2 и/или зону 5 обработки по линии 16, рециркуляция не осуществляется до тех пор, пока конечный продукт не содержит более 15 вес.% твердого вещества.

Остаточный продукт по линии 17 поступает в зону 18 смешения, где продукт смешивается с жидкостью-промотером обеззоливания, подаваемой по линии 19.

Жидкость-промотер должна иметь характеристический коэффициент (К), составляющий приблизительно 9,75, а предпочтительно 11,0. Жидкость-промотер, которая применяется для усиления и обеспечения отделения нерастворимого материала от продукта гидрогенизации угля, характеризуется 5%-ным (по объему) содержанием компонентов, температура дистилляции которых составляет 121°C, и 95%-ным (по объему) содержанием компонентов, температура дистилляции которых составляет 176-400°C, причем жидкость-промотер содержит 5 об.% компонентов, отгоняющихся при 154°C, а более предпочтительно 204°C. Температура отгонки 95 об.% компонентов ниже 315°C. Наиболее предпочтительная жидкость-промотер имеет температуру дистилляции 5 об.% компонентов, составляющую 218°C, а 95 об.% - дистилляционную температуру не выше 260°C. Жидкость-промотер предпочтительно используется в количествах, обеспечивающих весовое отношение жидкость-промотер продукт ожигения угля порядка 0,5-1,0.

Смесь продукта гидрогенизации угля и жидкости-промотера, выведенная из зоны смешения по линии 20, поступает в зону 21 обеззоливания, где существенно свободный от золы про-

дукт отделяется от продукта, содержащего угольную золу. Зона 21 обеззоливания содержит один или несколько гравитационных отстойников с проведением отстаивания под действием силы тяжести при 204-315°C.

Переливной продукт, свободный от нерастворимого материала, выводится из зоны 21 обеззоливания по линии 22 и поступает в зону 23 отделения для осуществления извлечения из него жидкости-промотера. Эта жидкость выводится из зоны 23 отделения по линии 24 и смешивается, если это необходимо, с дополнительной жидкостью-промотером, поступающей по линии 25, и вводится в зону смешивания по линии 19.

Остальной переливной продукт делится на два потока, один из потоков используется в линии 3 в качестве пастообразующего растворителя для процесса гидрогенизации. Часть пастообразующего растворителя может быть введена в зону 5 термической обработки по линии 26. Остальной продукт, не использованный в качестве пастообразующего растворителя, извлекается в качестве валового продукта по линии 27.

Обогащенный золой отстойный продукт выводится из зоны 21 обеззоливания по линии 28 и вводится в зону 29 отделения для извлечения из него жидкости-промотера. Эта жидкость выводится из зоны 29 отделения по линии 30 и подается в зону 18 смешения.

Остальной обогащенный золой продукт выводится из зоны 29 отделения по линии 31 для дальнейшей переработки, например обогащенный золой поток может подвергаться коксообразованию и/или газификации.

Пример 1. В 2-литровом химическом стакане при 93°C составляют угольную суспензию, состоящую из 429 г бурого угля, анализ которого приведен в табл. 1, и 1000 г обработанного гидрогенизацией при 287°C буроугольного дегтя. Подготовленную смесь загружают в продуктивную азотом 2-литровую бомбу с электроподогревом, оборудованную регулятором обратного давления. Бомбу закрывают, на регуляторе устанавливают обратное давление около 10,5 атм и в паровую зону бомбы

подают водород с расходом 0,057 норм. куб/м/ч. Выходящие газы из бомбы охлаждаются и подают в охлаждаемый водой сепаратор. Неконденсирующийся газ из сепаратора подают в интегрирующий измеритель потока и собирают в резиновом газовом шаре. Жидкое содержимое бомбы после ее закрытия нагревают до 315°С в течение 15 мин и выдерживают в течение 20 мин при 315°С. К концу этого периода выдержки считывают показания интегрирующего измерителя потока и газовый шар отсоединяют с последующей его закупоркой. Для содержимого газового шара проводят автоматический газохроматографический анализ. Полное количество двуокиси углерода (CO₂), высвобожденное с отходящим газом, рассчитано на основании предшествующего газохроматографического анализа и полное молярное количество отходящего газа определено с помощью интегрирующего измерителя потока. Около 26% органического кислорода, присутствовавшего в угольной загрузке, освобождено в виде двуокиси углерода (CO₂).

Пример 2. Пример 1 повторяют с использованием загрузки 2-литровой бомбы, состоящей из 0 г бурого угля и 1000 г гидрообработанного при 287°С буроугольного дегтя, использованного в примере 1. По существу никакой двуокиси углерода не обнаружено в составном отходящем газе.

Пример 3. Угольную пасту, содержащую 30 вес.% бурого угля и 70 вес.% пастообразующего растворителя, приготавливают по примеру 1, а затем помещают при 87°С в оборудованном паровой рубашкой, перемешиваемом подпиточном резервуаре. Исходный пастообразующий растворитель извлекают из гидрообработанного буроугольного дегтя, моделирующего растворитель местного происхождения. Эту угольную пасту подают в нагревательную спираль через пропорционирующий насос, где она смешивается с обогащенным водородом газом под давлением. Температуру смеси угольная паста - обогащенный водородом газ повышают до 287°С. Эту смесь непрерывно подают в каталитический восходящий реактор гидроге-

низации. Ниже приведены условия работы реактора.

Выходящий из реактора продукт собирают в работающем под высоким давлением резервуаре сепаратора/приемника, имеющем рубашку с горячей водой, в котором газовая и жидкая фаза отделялись друг от друга. Газ непрерывно вентилируют из сепаратора/приемника, работающего при высоком давлении, через клапан управления давлением. Когда жидкое содержимое сепаратора/приемника при высоком давлении занимает около 75-80% доступного объема резервуара сепаратора/приемника, продукт выпуска из реактора подают в аналогичный резервуар сепаратора/приемника при высоком давлении, который предварительно подведен до повышенного давления обогащенным водородом газом до рабочего давления. Содержимое первого сепаратора/приемника переливают в приемник жидкого продукта, работающий при низком давлении и имеющий паровую рубашку, причем этот приемник работает при атмосферном давлении. Жидкий продукт из результирующего продукта низкого давления переносят в перемешиваемый резервуар хранения, имеющий паровую рубашку. Последовательность операций повторяют и тем самым достигают непрерывного режима работы реактора.

Непрерывный эксперимент на базе бурого угля прекращают через 48 ч работы. Репрезентативный составной образец раствора жидкого продукта извлекают из перемешиваемого резервуара хранения и определяют объемные количества раствора продукта вместе с температурой резервуара хранения. Для указанного репрезентативного раствора жидкого продукта при нескольких температурах определяют содержание золы (ASTM-482), содержание нерастворимых в хинолине остатков (ASTM-2318) и удельный вес (ASTM-287). Из предшествующего анализа и веса составного раствора жидкого продукта найдено, что около 83+1% (бурого угля), поданного в реактор гидрогенизации, преобразовано в растворимый в хинолине продукт, что может быть мерой степени гидрогенизации. На протяжении всего 48-часового рабочего периода наблю-

далось падение давления реактора в интервале 1,4-1,75 атм.

Пример 4. Пример 3 повторяют с использованием несколько более легкого пастообразующего растворителя. Этот пастообразующий растворитель (гидрообработанный бурого угольный деготь для моделирования) местного происхождения. Условия проведения процесса соответствуют примеру 3, однако использовался другой растворитель.

По прошествии 15 мин после начала подачи угольной пасты перепад давлений на реакторе быстро вырос с довольно нормального уровня 1,40-1,75 ата до 21 ата. Тяжелое креозотное масло, полученное из битуминозного угля и хранившееся в резервуаре, подают в систему и подпитка угольной пасты прекращается. Реактор гидрогенизации подвергается такой промывке до тех пор, пока перепад давления на реакторе не восстанавливается до величины 1,40-1,75 ата. Промывку креозотным маслом затем прерывают и реактор снова начинают питать угольной пастой, применявшейся до этого. Спустя приблизительно 15 мин после вторичного введения угольной пасты перепад давления на реакторе снова быстро подскочил до значения свыше 21 ата. Система гидрогенизации угля в этот момент отключена. После падения давления, охлаждения и промывки азотом придонную оболочку реактора вскрывают и визуально исследуют нижнюю часть слоя катализатора. Отчетливо виднеются области, содержащие многочисленные накопившиеся частицы бурого угля. Частицы угля оказались буквально недиспергированными, выпав из пастообразующего растворителя в нижней части слоя катализатора, что резко снижает проницаемость слоя.

Сводные аналитические данные для измельченного высушенного бурого угля.

Приближенный анализ	
Влагосодержание, вес.%	6,02
Содержание летучего вещества, вес.% (СВ)	51,48
Зола, вес.% (СВ - на сухое вещество)	0,86

Связанный углерод, вес.% (СВ) 47,66

Окончательный анализ (взят за основу) Вода, вес.% 6,02

Зола, вес.% 0,81

Содержание углерода, вес.% 63,07

Содержание водорода, вес.% (за вычетом водорода воды) 3,96

Содержание азота, вес.% 0,51

Содержание серы, вес.% 0,24

Содержание органически связанного кислорода, вес.% (по разности) 25,39

Теплотворная способность (на сухое вещество) Максимальная теплотворная способность (СВ), ккал/кг 6100

Сводные аналитические данные для пастообразующего растворителя (1), используемого в примере 3.

Удельный вес фракции, кипящей при 59°C (измерен при 15,6°C), г/см³ 1,0269

Удельный вес фракции 109°C/15,6°C 1,0224

Содержание золы, вес.% 0,17

Содержание серы, вес.% 0,44

Содержание углерода, вес.% 85,86

Содержание водорода, вес.% 9,35

Содержание азота, вес.% 0,49

Содержание компонентов, нерастворимых в бензоле, вес.% 1,5

В табл. 1 приведен вакуумно-дистилляционный анализ пастообразующего растворителя (1).

Параметры каталитического процесса гидрооживления, использованного в примерах 2 и 4.

Катализатор Свежеприготовленный молибдат кобальта на глиноземном носителе

Форма катализатора, мм	Сферы размером 2,0-2,38	Температура на выводе реактора, °C	415-421
Содержание угля в подпитке, вес. %	30,0	5	Сводные аналитические данные для пастообразующего растворителя (II), используемого в примере 4.
Тип контактирования	Реактор с восходящим расширяющимся слоем	10	Удельный вес, 107°C/15,6°C, г/см ³ 0,9951
Объемная интенсивность ежекратного расхода жидкости (объем подпитки в 1 ч/объем катализатора), ч ⁻¹	1,7	10	Удельный вес, 49°C/15,6°C, г/см ³ 1,007
		15	Содержание золы, вес. % 0,01
Рабочее давление, ати	98,4	15	Содержание серы, вес. % 0,37
		20	Содержание углерода, вес. % 86,24
Интенсивность подачи газа в реактор, фунто-моль, галлон жидкой подпитки	0,1	20	Содержание водорода, вес. % 9,65
		25	Содержание азота, вес. % 0,48
Содержание водорода в подпиточном газе, мол. %	90	25	Вакуумно-дистилляционный анализ пастообразующего растворителя (II) приведен в табл. 2.
Температура на вводе реактора, °C	287-315	30	Предлагаемое изобретение дает возможность использовать пастообразующий растворитель местного происхождения, что позволяет легко диспергировать уголь в этом растворителе и повысить выход целевых продуктов.

Т а б л и ц а 1

Отгон, об. %	Отгон, вес. %	Температура паров верхних погонов, пересчитанная на давление 760 мм рт.ст., °C
0,0	0,0	220,5
1,0	-	267
3,6	3,29	287,8
9,0	8,22	315,6
11,3	10,41	326
21,3	20,07	354
28,3	26,76	371
35,0	34,47	383
45,0	44,05	403
55,0	53,40	418
58,6	56,65	426,7

Т а б л и ц а 2

Отгон, об.%	Отгон, вес.%	Температура паров верхних погонов, пересчитанная на давление 760 мм рт.ст. °C
0	0	234
3,4	2,80	254
9,3	8,75	287
19,2	18,11	315
31,4	29,98	354
25,7	44,12	371
56,4	54,48	404
66,4	64,15	410
76,4	73,78	417
82,6	79,38	426

Редактор С. Патрушева Составитель Н. Стрижова
 Техред А. Ач Корректор В.Бутяга

Заказ 4414/46 Тираж 489 Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР
 по делам изобретений и открытий
 113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ИПИ "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4