



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

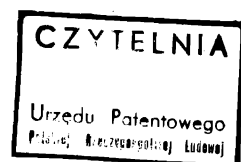
Int. Cl.³ C10G 1/04

Zgłoszono: 21.11.78 (P. 211106)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 28.07.80

Opis patentowy opublikowano: 31.10.1983



Twórcy wynalazku: John Agelo Paraskos, Edward William Smith

Uprawniony z patentu: Gulf Research and Development Company,
Pittsburgh (Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób oddzielania smoły i ciał stałych od produktów upłynniania węgla

Przedmiotem wynalazku jest sposób oddzielania smoły i ciał stałych od produktów upłynniania węgla.

W rozwijającym się przemyśle upłynniania węgla powszechnym problemem staje się usuwanie czy też oddzielanie od produktów upłynniania węgla zawieszonych w nich smoły i ciał stałych.

W procesie wytwarzania syntetycznych ciekłych produktów węglowych zwykle węgiel rozdrabnia się, miesza się go z rozpuszczalnikiem w celu wytworzenia „zawiesiny” i przetwarza się przez uwodornianie uzyskując produkty upłynniania węgla, wraz ze smołą, ciałami stałymi itp.

Zwykle problem usunięcia ciał stałych rozwiązuje się stosując destylację, odparowanie, filtrację, sedymentację i odwirowanie. Najczęściej stosowaną metodą jest destylacja i filtracja.

Każdą ciecz lotną można oddestylować od cieczy nielotnej i nielotnych ciał stałych. Jednakże koszt ogrzewania i energii zwykle praktycznie ogranicza ten sposób. Ponadto ciała stałe występujące we wrzającej frakcji mają rozwiniętą powierzchnię i posiadają zdolność adsorbowania cieczy, co sprawia, że całkowite usunięcie cieczy z cząstek stałych, zarówno popiołów jak i nie przereagowanego węgla jest trudne. Poza tym, pewną ilość cieczy należy pozostawić w fazie stałej, aby osad był płynny, co pozwala na odprowadzenie osadu z naczynia próżniowego czy też z próżniowej instalacji destylacyjnej, w zwykłym procesie oddzielania ciał stałych.

Oddzielanie zawiesin ciał stałych od cieczy organicznych jest znane i opisane w literaturze. Na przykład w czasie przetwarzania i przerobu stałych materiałów węglowych (np. węgiel kamienny itp.) do ciekłych węglowodorów, otrzymuje się olbrzymią ilość węglowodorów, które zawierają nie przereagowany węgiel, cząstki popiołu itp.

Jeden ze sposobów usuwania ciał stałych zawieszonych w cieczy organicznej, np. w węglowodorach, podany jest w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych AP nr 3 563 885. Sposób ten polega na usuwaniu ciał stałych zawieszonych w cieczy organicznej przez dodawanie małych ilości polietylenu o bardzo dużym ciężarze cząsteczkowym, przy czym ciecz miesza się i ogrzewa. Następnie mieszaninę pozostawia się do ochłodzenia aż skoaguluje polietylen zawierający zawieszone cząstki stałe. Skoagulowany materiał usuwa się konwencjonalnymi metodami.

Inny sposób oddzielania ciekłych węglowodorów od mineralnych ciał stałych podany jest w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych AP nr 3 941 679, w którym opisany jest sposób oddzielania ciekłych węglowodorów od mineralnych ciał stałych ze smolistych piasków, łupków bitumicznych i tym podobnych składników geologicznych. W szczególności do rozpuszczania i ekstrakcji węglowodorów z mineralnych ciał stałych stosuje się tróchloro-fluorometan.

Sposób według wynalazku polega na tym, że zawieszinę produktu upłynniania węgla miesza się w ciągu 0,5 do 60 minut z chlorowcowanym rozpuszczalnikiem alifatycznym o wzorze przedstawionym na rysunku, gdzie n jest liczbą całkowitą 1–20, korzystnie 1–10, a podstawniki A, B, D i E są takie same lub różne i oznaczają atom wodoru, chloru, bromu lub fluoru, przy czym przynajmniej jeden z A, B, D lub E oznacza atom chloru, bromu lub fluoru, zachowując stosunek objętościowy chlorowcowanego rozpuszczalnika alifatycznego do produktów upłynniania węgla w granicach od 0,5: 1 do 5: 1, przy czym wytwarzają się dwie fazy, z których jedna zawiera smołę i/lub ciała stałe, a druga zawiera użyty rozpuszczalnik i pozostałe produkty upłynniania węgla, całość pozostawia się do pełnego rozdzielania faz i wytworzone fazy rozdziela się.

Te dwie fazy oddziela się od siebie metodami, takimi jak filtracja, flotacja, szumowanie, odwirowanie, sedymentacja itp. Jako chlorowcowane rozpuszczalniki alifatyczne mogą być zastosowane następujące związki: fluorek metylu, fluoroform, chloro-fluorometan, bromo-fluorometan, chloro-dwufluorometan, chloro-trójsfluorometan, fluorek etylu, dwufluoroetan, bromo-fluoroetan, 2-bromo-1,1-dwufluoroetan, chloro-trójsfluoroetan, dwufluoro-dwuchloroetan, trójsfluoro-dwuchloroetan, czterofluoro-dwuchloroetan, 1,1,1-chloro-2,2-dwufluoroetan, 1,1,1-trójsfluoroetan, 1,2- i 1,3-dwufluoropropan, 1,2,3-trójsfluoropropan, 1-bromo-2-fluoropropan, 1-bromo-3-fluoropropan, dwuchloro-monofluoroetan, tróchloro-monofluorometan, monochloro-mono-bromo-mono-fluorometan, dwubromo-monofluorometan, trójbromo-monofluorometan, cztero-chloro-dwufluoroetan, trójbromo-monofluoroetan, trójschloromonofluoroetan, czterochloro-monofluoroetan, trójschloro-dwufluoroetan, dwubromo-monofluoroetan, trójschloro-trójsfluoroetan, fluorek *n*-propylu, fluorek izopropylu, fluorek *n*-butylu, fluorek *n*-amylu, fluorek *n*-heksylu albo fluorek *n*-heptylu i ich mieszaniny.

Szczególnie korzystnym chlorowcowanym rozpuszczalnikiem alifatycznym jest Freon TF znany według nazewnictwa U.P.A.C. jako tróchloro-trójsfluoroetan. Początkowo freony znane były jako media chłodzące. Jednakże obecnie stosowane są szeroko jako aerozolowe materiały rozpylające, rozpuszczalniki, środki czyszczące, środki gaszące, płyny dielektryczne, chłodziwa i dość dobrze stabilizujące ciecze. Freony są bezbarwne, niepalne, obojętne chemicznie i cieplnie, pozbawione zanieczyszczeń fizycznych i chemicznych oraz zasadniczo nietoksyczne. Pierwotnie freon TF stosowany był do usuwania oleju, smaru i kurzu z przedmiotów, bez uszkodzenia ich części metalowych, plastikowych czy elastomerowych.

Tablica 1

Ciężar cząsteczkowy	187,4
Temperatura wrzenia (przy ciśnieniu 98,0665 kPa)	47,6°C
Temperatura krzepnięcia	-35,0°C
Temperatura krytyczna	214,1°C
Ciśnienie krytyczne	3,305 MPa
Gęstość (w temp. 25°C)	1,565 g/cm ³
Ciepło utajone parowania w temperaturze wrzenia	146,538 kJ/kg
Lepkość (w temp. 21,1°C)	$0,649 \times 10^{-3}$ Pa · s
Napięcie powierzchniowe (w temp. 25°C)	

Pogłębiająca się różnica między zużyciem energii, produkcją paliw i zamierzeniami dotyczącymi ochrony środowiska spowodowała potrzebę dodatkowego wytwarzania naftopodobnych paliw przez przeróbkę stałych paliw węglowych, takich jak węgiel kamienny i innych kopalnych paliw, do czysto spalających się paliw ciekłych.

Wiadomo, że do przerobu węgla na ciekłe paliwa o niskiej zawartości siarki wystarczają łagodne warunki procesowe. Jednakże paliwa te różnią się od konwencjonalnych paliw naftopodobnych o tej samej lepkości. Ciekłe paliwa wytwarzane z węgla zawierają smołę i ciała stałe w postaci popiołu, nie przereagowanego i nie rozpuszczonego węgla itp., których usunięcie z syntetycznych paliw ciekłych jest raczej trudne i kosztowne. Przedstawiony wynalazek podaje bardzo skuteczny i ekonomiczny sposób oddzielania smół i ciał stałych od syntetycznych paliw ciekłych uzyskanych z przeróbki surowców węglowych takich jak węgiel kamienny, przy minimalnym zużyciu energii.

Sposobem według wynalazku według opisu i zastrzeżeń można przerabiać każdy produkt upłynniania węgla, zawierający smołę i ciała stałe. Produkty upłynniania węgla w postaci paliw syntetycznych wytwarza się w sposób następujący: Dokładnie rozdrobniony surowiec węglowy, np. węgiel kamienny miesza się z rozpuszczalnikiem w celu wytworzenia zawiesiny. Następnie zawiesinę wprowadza się do reaktora zawierającego konwencjonalny katalizator uwodorniania taki jak nikiel, kobalt, molibden, tytan, wolfram i ich mieszaninę na tlenku glinu jako nośniku. Reakcja uwodorniania przebiega przy typowych parametrach ciśnienia i temperatury.

Wodór z zewnętrznego źródła wprowadza się do reaktora w połączeniu z katalizatorem uwodorniania albo wodór może być wprowadzany do reaktora bez katalizatora uwodorniania, np. z układu odzyskiwania rozpuszczalnika.

Po reakcji uwodorniania stosując sposób opisany powyżej można dogodnie oddzielić ze strumienia produktu obecne w nim wszelkie ciała stałe. Następnie z produktu odpędza się rozpuszczalnik razem z chlorowcowanym rozpuszczalnikiem alifatycznym. Produkt może być dalej poddany destylacji w celu uzyskania frakcji o różnych temperaturach wrzenia. Część produktu może być już stosowana jako paliwo, a pozostałą część przetwarza się dalej stosując konwencjonalne metody przeróbki ropy naftowej, takie jak kraking, wodorokraking itp.

Syntetyczne paliwa ciekłe, otrzymane ze stałych surowców zawierających węgiel, takich jak węgiel kamienny, są głównie związkami aromatycznymi na ogół o temperaturze wrzenia od około 38,3°C do 760°C, gęstości w granicach od 0,9 do 1,1 i stosunku atomów węgla do atomów wodoru od 1,3 : 1 do 0,66 : 1. Typowym przykładem jest rozpuszczalnik olejowy otrzymany z węgla subbitumicznego (np. węgiel Wyoming-Montana), zawierające średnie oleje o temperaturze wrzenia od 190°C do 357°C. W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych AP nr 3 957 619 przedstawiono bardzo szczegółowo sposób wytwarzania paliw syntetycznych z surowców zawierających węgiel.

Węgiel kamienny i inne stałe surowce węglowe, przetwarzane z wytworzeniem produktów płynnych, które ekstrahuje się sposobem według wynalazku za pomocą chlorowcowanego rozpuszczalnika alifatycznego mają korzystnie przedstawiony w tablicy 2 skład (bez wilgoci).

Tablica 2

	% wagowy	
	Zakresy graniczne	Zakresy przeciętne
Węgiel	45-95	60-92
Wodór	2,5-7,0	4,0-6,0
Tlen	2,0-45	3,0-25
Azot	0,75-2,5	0,75-2,5
Siarka	0,3-10	0,5-6,0

Zawartość węgla i wodoru w surowcu węglowym wynika głównie z ich występowania przede wszystkim w związkach benzenu, w wielopierścieniowych związkach aromatycznych, związkach heterocyklicznych itp. Azot występuje prawdopodobnie głównie w połączeniach chemicznych w związkach aromatycznych. Część siarki i tlenu występuje prawdopodobnie w połączeniach chemicznych w związkach aromatycznych, a część w połączeniach z pierwiastkami nieorganicznymi, takimi jak np. żelazo i wapń.

Zgodnie z wynalazkiem chlorowcowany rozpuszczalnik taki jak wymienione powyżej, a zwłaszcza tróchloro-trójfluoro-etan miesza się z produktem upłynniania węgla zawierającym smoły i cząstki stałe jak opisano powyżej.

Cząstki stałe mają średnicę od około $0,1\ \mu$ do około $70\ \mu$, korzystnie od około $0,3\ \mu$ do około $50\ \mu$.

Chlorowcowany rozpuszczalnik alifatyczny miesza się z zawiesiną produktu upłynniania węgla w stosunku objętościowym od około 0,5 : 1 do około 5 : 1, korzystnie od około 1 : 1 do około 3 : 1 w dowolnej temperaturze, korzystnie w pokojowej i pod dowolnym ciśnieniem, korzystnie pod ciśnieniem atmosferycznym k w ciągu około 0,5 minuty do około 60 minut, korzystnie od 1 minuty do 30 minut.

Następnie mieszaninę przenosi się do strefy oddzielania, gdzie powstaje faza podobna do żelu. Po około 1 do 5 minut, korzystnie po 1 do 3 minut, widać wyraźny podział faz, z których faza dolna zawiera produkty upłynniania węgla, faza górna zawiera ciała stałe, frakcję smolistą, zawierającą cząstki stałe, przy czym cząstki stałe są większe niż na początku procesu. Fazę górną zawierającą całą smołę i/lub ciała stałe olejowe można usunąć stosując flotację, szumowanie, pospieszną filtrację, odwirowanie itp.

Chlorowcowany rozpuszczalnik alifatyczny można łatwo odpędzić z układu i zawrócić do obiegu, przy minimalnym zużyciu energii z uwagi na jego niskie ciepło utajone parowania od 16,7 kcal/kg do około 83,5 kcal/kg, (dla wody wynoszące 555 kcal/kg), w związku z czym do odpędzania rozpuszczalnika z układu uzyskując dobry jego odzysk wystarcza prosta destylacja z niewielką wydajnością frakcyjną. Do destylacji można wykorzystać nadmiar ciepła wytwarzanego w tym procesie.

Sposób według wynalazku wykorzystywany jest jako pojedynczy etap procesu upłynniania węgla w procesie realizowanym w instalacji przedstawionej na załączonym schemacie przedstawiającym przebieg procesu w systemie blokowym.

Rozdrobniony węgiel i olej wprowadza się przewodem 1 do strefy zawieszania 2, w której węgiel i olej miesza się z rozpuszczalnikiem wprowadzonym przewodem 24. Następnie zawiesinę wprowadza się przewodem 4 razem z wodorem z przewodu 54 do strefy upłynniania 6 zawierającej katalizator uwodorniania. Wodór w przewodzie 54 pochodzi z zawracania wodoru przewodem 50 w razie potrzeby uzupełnianej świeżym wodorem przewodem 52. Produkt upłynniania węgla otrzymany w strefie upłynniania 6, przy konwencjonalnych parametrach uwodorniania poddaje się oddzielaniu od smoły i części stałych sposobem według wynalazku przenosząc przewodem 8 do strefy mieszania 10, razem z doprowadzonymi przewodami 56, 28 i 30 do przewodu 8 chlorowcowanym rozpuszczalnikiem alifatycznym. Chlorowcowany rozpuszczalnik alifatyczny i produkt upłynniania węgla zawierający smołę i/albo cząstki ciał stałych miesza się i przenosi się przewodem 12 do strefy oddzielania 14 lub do hydrocyklonu 16, gdzie upłynniony produkt oraz smoła i cząstki ciał stałych rozdzielają się tworząc fazę dolną zawierającą produkt upłynniania węgla wolny od smoły i/albo ciał stałych oraz chlorowcowany rozpuszczalnik alifatyczny oraz fazę górną zawierającą smołę i/albo cząstki ciał stałych oraz niewielką ilość wprowadzonego chlorowcowanego rozpuszczalnika alifatycznego. Fazę dolną uzyskaną w wyniku oczyszczania produktu upłynniania węgla sposobem według wynalazku poddaje się dalszej obróbce przenosząc przewodem 18 do strefy odpędzania rozpuszczalnika 20, w której za pomocą wymiennika ciepła 58 rozpuszczalnik odpędza się od oleju i odprowadza przewodem 26. Produkt olejowy przenosi się przewodami 22 i 23 do kolektora zbiorczego, gdzie część oleju zawraca się do obiegu przewodem 24 do strefy zawieszania 2. Fazę górną zawierającą smołę i/lub cząstki ciał stałych oddzielone od produktu upłynniania węgla w wyniku zastosowania sposobu według wynalazku oraz rozpuszczalnik przenosi się przewodem 32 do strefy odpędzania rozpuszczalnika 34, w której za pomocą wymiennika ciepła 60 rozpuszczalnik odpędza się od smoły i/lub stałych produktów i zawraca się do obiegu przewodem 28 do przewodu 30 i ponownie miesza się z produktami upłynniania węgla w strefie mieszania 10. Smoła i cząstki ciał stałych mogą być przenoszone przewodem 36 do strefy gazowania 40, do której doprowadza się przewodem 38 parę wodną. W strefie gazowania 40 tlen reaguje egzotermicznie ze smołą i cząstkami ciał stałych, przy czym w wyniku reakcji powstaje dwutlenek węgla, tlenek węgla, para wodna, metan oraz wydzielą się ciepło. W wyniku reakcji wtórnej między gazami powstaje wodór. Para wodna przesuwa reakcję w stronę powstawania wodoru. Wytworzoną w strefie

gazowania 40 smołę oraz NH_3 przenosi się przewodem 42 do kolektora zbiorczego, a wodór gazowy i inne składniki przenosi się przewodem 44 do strefy przetwarzania 46, z której dwutlenek węgla, tlenek węgla, azot i metan odprowadza się przewodem 48. Wodór gazowy przenosi przewodem 50 do przewodu 54, z którego przewodem 4 zawraca się go do strefy upłynniania węgla 6.

Przykład. Zawiesinę węglową składającą się z 16,8 kg rozdrobnionego węgla Big Horn, 26,9 kg oleju antracenowego i 1,6 kg rozdrobnionego katalizatora uwodorniania, zawierającego 3,8% Ni, 5,4% i 10,4% Mo naniesionych na tlenku glinu poddaje się uwodornieniu z $26,2 \text{ m}^3$ wodoru w temperaturze $398,88^\circ\text{C}$ i przy ciśnieniu $274,26 \text{ kg/cm}^2$ w czasie 0,75 h. Otrzymuje się produkt upłynniania węgla zawierający 10,9 kg upłynnionego węgla, 13,2 kg smoły i 2,8 kg ciała stałego. Do tego produktu dodaje się 27,2 kg tróchloro-trójfłuroetanu i powstałą mieszaninę miesza się w ciągu 5 minut. Następnie mieszaninę pozostawia się do rozdzielania na fazę górną zawierającą smołę, cząstki ciał stałych i małą ilość tróchloro-trójfłuroetanu i na fazę górną, zawierającą upłynniony węgiel i tróchloro-trójfłuroetan. Po oddzieleniu tych faz od siebie, w fazie dolnej, nie stwierdzono już zasadniczo ani smoły ani ciał stałych. Rezultaty powyższego postępowania przedstawione są w tablicy 3.

Tablica 3

Surowiec ciekły	Ciężar (kg)	
Solwatowana zawiesina węgla	45,3	(ciężar całkowity)
Węgiel Big Horn	16,8	
Olej antracenowy	26,9	
Rozdrobniony katalizator uwodorniania	1,6	
Odzyskane produkty olejowe + ciała stałe	26,9	
Odzyskany ekstrakt olejowy	10,9	(ciężar całkowity)
Związki nasycone	0,348	
Związki aromatyczne	0,142	
Żywice	7,870	
Asfalteny	2,525	
Nierozpuszczone smoła i ciała stałe	16,0	(ciężar całkowity)
Smoła	13,2	
Ciała stałe	2,8	

Należy zaznaczyć, że możliwe są liczne warianty i modyfikacje wynalazku w obrębie jego przedmiotu i zakresu i dlatego może on się ograniczać jedynie do załączonych zastrzeżeń patentowych.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Sposób oddzielania smoły i ciał stałych od produktów upłynniania węgla, **znamienny tym**, że stosuje się chlorowcowany rozpuszczalnik alifatyczny o wzorze przedstawionym na rysunku, gdzie n jest liczbą całkowitą od 1 do 20, a podstawniki A, B, D i E są takie same lub różne i oznaczają atom wodoru, chloru, bromu lub fluoru, przy czym, przynajmniej jeden z A, B, D lub E oznacza atom chloru, bromu lub fluoru, który miesza się z produktami upłynniania węgla w ciągu od 0,5 do 60 minut zachowując stosunek objętościowy chlorowcowanego rozpuszczalnika alifatycznego do produktu upłynniania węgla w granicach odpowiednio od 0,5:1 do 5:1, przy czym wytwarzają się dwie fazy, z których jedna zawiera smołę i/lub ciała stałe i druga zawiera chlorowcowany rozpuszczalnik alifatyczny i pozostałe produkty upłynniania węgla, całość pozostawia się do pełnego rozdzielania faz i wytworzone fazy rozdziela się.

2. Sposoby według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się rozpuszczalnik o podanym wzorze, w którym A, B, D i E mają wyżej podane znaczenie a n jest liczbą całkowitą od 1 do 10.

3. Sposoby według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako chlorowcowany rozpuszczalnik alifatyczny stosuje się fluorek metylu, fluoroform, chloro-fluorometan, bromo-fluorometan, chloro-dwufluorometan, chloro-trójfluorometan, fluorek etylu, dwufluoroetan, bromo-fluoroetan, 2-bromo-1,1-dwufluoroetan, chloro-trójfluoroetan, dwufluoro-dwuchloroetan, trójfluoro-dwuchloroetan, czterofluoro-dwuchloroetan, 1,1,1-trójchloro-dwufluoroetan, 1,1,1-trójfluoro-etan, 1,2-dwufluoropropan, 1,3-dwufluoropropan, 1,2,3-trójfluoropropan, 1-bromo-2-fluoropropan, 1-bromo-3-fluoropropan, dwuchloromonofluorometan, trójchloro-monofluorometan, mono-chloro-mono-bromo-mono-fluorometan, dwubromo-monofluorometan, trójbromo-monofluorometan, czterochloro-dwufluoroetan, trójbromo-mono-fluorometan, trójchloro-monofluoroetan, czterochloro-monofluoroetan, trójchloro-dwufluoroetan, dwubromo-monofluoroetan, trójchloro-trójfluoroetan, fluorek n-propylu, fluorek izopropylu, fluorek n-butylu, fluorek n-amyłu, fluorek n-heksylu albo fluorek n-heptylu lub ich mieszaniny.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosunek objętościowy chlorowcowanego rozpuszczalnika alifatycznego do produktu upłynniania węgla wynosi odpowiednio od 1:1 do 3:1.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że produkty upłynniania węgla miesza się z chlorowcowanym rozpuszczalnikiem alifatycznym w ciągu od 1 minuty do 30 minut.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że dwie fazy oddziela się od siebie za pomocą flotacji lub szumowania.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że dwie fazy oddziela się od siebie za pomocą pospiesznej filtracji.

8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że dwie fazy oddziela się od siebie za pomocą odwirowania.

9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że chlorowcowany rozpuszczalnik alifatyczny oddziela się od smoły, ciał stałych oraz produktu upłynniania węgla za pomocą destylacji.

