



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 27.12.73 (P. 167647)

Pierwszeństwo: 29.12.72 Stany Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 01.02.75

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1977

B01d
MKP ~~B03d~~ 43/00

Int. Cl.²

~~B03D~~ 43/00

B01D

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

ST. RADCA
A. Grabowski

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Texaco Development Corporation, Nowy Jork
(Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób oddzielania cząstek węgla z wodnych dyspersji

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób oddzielania stałych cząstek węgla z wodnych dyspersji, a w szczególności z wodnej zawiesiny, która powstaje przy płukaniu wodą gazowych produktów, otrzymywanych na drodze reakcji paliw kopalnych z tlenem, w celu otrzymania gazu opałowego, to jest mieszaniny tlenku węgla z wodorem.

Częściowe spalanie paliw kopalnych jest wysoce ekonomicznym sposobem wytwarzania gazu opałowego. Proces ten polega na tym, że kopalne paliwo, na przykład węgiel, ropę naftową lub gaz ziemny poddaje się w zamkniętej strefie reakcji z gazem zawiedającym tlen. Przeważnie korzystnie jest wstępnie ogrzewać składniki reakcji, która jest reakcją egzotermiczną i wytwarzane ciepło umożliwia prowadzenie jej w temperaturze 980—1930°C, zwłaszcza 980—1540°C. Reakcję prowadzi się pod ciśnieniem 0,7—210 atn. Do reaktora można wprowadzać parę wodną, w celu ułatwienia dyspergowania ciekłego paliwa, ułatwienia regulowania temperatury reakcji, a także w celu zwiększenia względnej ilości wytwarzanego wodoru. Produkt zawiera głównie tlenek węgla i wodór, a w przypadku wytwarzania gazu opałowego również metan, a poza tym zmienną ilość pary wodnej, dwutlenku węgla oraz stałego węgla w postaci drobnych cząstek, które łatwo ulegają zwilżaniu wodą.

Ilość wolnego tlenu doprowadzanego do strefy reakcji ogranicza się tak, aby uzyskać możliwie

2

największą wydajność żądanych gazów. Stosuje się w tym celu powietrze, ewentualnie wzbogacone w tlen, albo praktycznie biorąc czysty tlen otrzymywany z powietrza. Tlen otrzymywany z powietrza na skalę przemysłową ma zwykle czystość powyżej 95% molowych i może być stosowany do omawianego procesu sam lub zmieszany z powietrzem.

Otrzymane gazy zawierają duże ilości ciepła, które można wykorzystywać do wytwarzania pary wodnej. Jeżeli wytwarzany gaz jest przeznaczony do dalszego procesu prowadzonego w obecności pary wodnej, na przykład do wytwarzania gazu wodnego, to parę wodną można wytwarzać przez bezpośrednie wprowadzanie wody do gazów ulatwiających z generatora. Jeżeli zaś obecność pary wodnej w gazie nie jest pożądana, to ciepło można odzyskiwać prowadząc gazy z generatora przez wymiennik ciepła lub wykorzystywać do ogrzewania kotłów parowych, z których parę kieruje się na przykład do omawianego procesu. Składniki reakcji, na przykład paliwo doprowadzane do reaktora, można wstępnie ogrzewać w wymiennikach ciepła. Jeżeli otrzymane gazy chłodzi się przez pośrednią wymianę ciepła, to korzystnie jest chłodzić je tylko do temperatury wyższej od temperatury rosenia pod danym ciśnieniem, w celu uniknięcia zakłóceń w wymianie ciepła przez wodę skraplającą się na powierzchniach wymiany i adhezję węgla porwanego przez gazy.

Unoszony węgiel usuwa się skutecznie z gazowych produktów w ten sposób, że ochłodzone gazy poddaje się zetknięciu z wodą w odpowiednim urządzeniu, takim jak na przykład wieża natryskowa, wieża z bełkotkami, mieszalnik Venturiego itp. Gazy z syntezy można również chłodzić w strefie przemylwania odparowując część wody użytej do płukania, chłodząc wodę do płukania lub stosując oba te sposoby. W celu uniknięcia trudności w przepompowywaniu, korzystnie jest utrzymywać zawartość substancji stałych w wodzie do płukania mniejszą niż około 2%, a zwłaszcza około 0,5—1,0%. Zawartość tę reguluje się wycofując część dyspersji substancji stałych w wodzie, przeważnie z dna strefy płukania, po czym oddziela się części stałe i oczyszczoną wodę zwraca na wierzchołek strefy płukania. Ponieważ ilość dyspersji, którą trzeba poddawać procesowi usuwania stałych cząstek jest przy danej prędkości wytwarzania węgla odwrotnie proporcjonalna do zawartości stałych substancji w dyspersji, przeto korzystnie jest utrzymywać zawartość stałych substancji w dyspersji usuwanej z dna płuczki wynoszącą około 0,5—1,0%. Jednakże, aby płukanie było skuteczne, trzeba stosować ilość wody większą od wymaganej do utworzenia zawiesiny wydzielonego węgla, toteż część dyspersji można zwracać, w celu uzyskania dostatecznej ilości cieczy do płukania. Temperatura dyspersji odprowadzanej ze strefy płukania powinna być korzystnie dość wysoka, aby ułatwić następne zabiegi. Oczywiście temperatura ta nie może być wyższa od temperatury wrzenia wody pod ciśnieniem w strefie płukania.

Dostatecznie wysoką różnicę temperatury w tej strefie można uzyskać wprowadzając na szczyt tej strefy wodę ochłodzoną tak, że czysty, wypłukany gaz odprowadzany ma stosunkowo niską temperaturę i odpowiednio małą zawartość pary wodnej. Korzystnie jest utrzymywać w płuczce ciśnienie wysokie, mianowicie praktycznie biorąc równe ciśnieniu gazu odpływającemu z generatora, z uwzględnieniem spadku ciśnienia w przewodach i wymienniku ciepła. Stosowanie wysokiego ciśnienia umożliwia stosowanie względnie wysokiej temperatury w strefie płukania, co wpływa korzystnie na prowadzone dalej zabiegi oddzielania węgla i umożliwia otrzymywanie gazowego produktu nadającego się do dalszego użytku bez konieczności ponownego silnego sprężania.

Przy oddzielaniu węgla z zawiesiny węgla w wodzie, otrzymywanej przy płukaniu gazowych produktów częściowego utleniania paliw kopalnych, otrzymuje się duże ilości wody zawierającej około 0,5—1% wagowego węgla. Ze względów gospodarczych oraz w związku z koniecznością oczyszczania odprowadzanych ścieków, trzeba oddzielać węgiel z przynajmniej głównej części wodnej zawiesiny, odzyskując przy tym węgiel nadający się do użytku oraz wodę, którą zwraca się do płukania. W celu usuwania węgla z wody po płukaniu proponowano mieszać dokładnie wodną zawiesinę węgla z ciekłym węglowodorem takim, jak na przykład paliwo poddawane procesowi częściowego utleniania. Ponieważ jednak jako paliwo pod-

dawane procesowi wytwarzania paliwa gazowego zwykle stosuje się ciężki olej, przeto rozdzielanie mieszaniny tego oleju z wodą na fazę olejową i fazę wodną często trwa bardzo długo i powstaje emulsja trudna do przeróbki.

Proponowano również oddzielać węgiel zawarty w wodzie po płukaniu gazów przez mieszanie wodnej zawiesiny węgla z lżejszymi węglowodarami, na przykład z ciężką benzyną, powodując przejście sadzy z fazy wodnej do benzyny. Po odstawieniu i rozdzieleniu faz miesza się ciężką benzynę zawierającą sadzę węglową z ciężkim olejem stanowiącym paliwo poddawane procesowi i następnie oddestylowuje ciężką benzynę, wykorzystując ją ponownie w procesie, a pozostały ciężki olej zawierający węgiel poddaje częściowemu utlenianiu. Sposób ten jest opisany w opisie patentowym Stanów Zjedn. Am. Nr 2992906 i stosuje się go w technice na dość dużą skalę. Wadą tego sposobu jest to, że w celu przeprowadzenia węgla z wodnej zawiesiny do lekkich węglowodorów trzeba stosować duże ilości tych węglowodorów, mianowicie co najmniej 5 razy więcej, a korzystnie 10—30 razy więcej w stosunku wagowym od ilości węgla zawartego w wodnej zawieszynie. Ze względu na dużą objętość stosowanych lekkich węglowodorów trzeba do oddzielania ich od wody stosować urządzenia dekantacyjne o znacznej objętości, a następnie duże urządzenia destylacyjne, w celu oddestylowania lżejszych węglowodorów od ciężkiego oleju.

Sposób według wynalazku nie ma opisanych wyżej wad. Cechą tego sposobu jest to, że wodę z płukania zawierającą węgiel miesza się z lekką frakcją ciekłych węglowodorów w takiej tylko ilości, która wystarcza aby uczynić węgiel hydrofobowym. Mieszaninę pozostawia się do odstawienia i do strefy odstawiania dodaje przy minimalnym mieszaniu dodatkową porcję ciekłych węglowodorów, w celu otrzymania zawiesiny węgla w węglowodorze. Zawiesinę tę odprowadza się ze strefy odstawiania i stosuje jako dodatek do produktu wyjściowego kierowanego do syntezy gazu lub wykorzystuje jako paliwo do ogrzewania kotłów. Oczyszczoną wodę również odprowadza się ze strefy odstawiania i wykorzystuje ponownie do płukania gazów lub też wprowadza do strefy wytwarzania gazu.

Jako ciekły węglowódor stosowany do początkowego mieszania z wodną zawiesiną można stosować dowolny węglowódor, który w warunkach procesu jest ciekły, przy czym może on nie być ciekły. Można w tym celu stosować dowolny lekki węglowódor, taki jak butany, pentany, heksany, benzyna lekka, benzyna ciężka, nafta, lekki olej gazowy itp., jak również ich mieszaniny. Węglowodory te mogą zawierać w małych ilościach zanieczyszczenia, takie jak związki siarki, związki azotu, kwasy organiczne itp. Główną cechą tego węglowodoru jest to, że po zetknięciu z sadą węglową powinien nadawać jej właściwości hydrofobowe. Korzystnie stosuje się ciekły węglowódor mający wartość grawitacyjną w skali A P I wynoszącą co najmniej 20°. Korzystnie stosuje się

taki lekki węglowodór, który daje się łatwo oddzielać od ciężkiego oleju na drodze odparowywania przez rozprężanie ogrzanej mieszaniny.

Cieki węglowodór miesza się zwykle z wodą zawierającą około 0,5—1% wagowego węgla w takich warunkach, aby uzyskać dobre zetknięcie się tego węglowodoru z węglem. Nie jest przy tym konieczne bardzo energiczne mieszanie, aczkolwiek stwierdzono, że ze względu na małą ilość stosowanego węglowodoru nawet w przypadku bardzo silnego mieszania nie powstaje emulsja. Mieszanie to można prowadzić za pomocą znanych urządzeń.

Węglowodór dodaje się tylko w takiej ilości, która jest konieczna w celu uczynienia węgla hydrofobowym. Węgiel oddziela się od wody szybko i praktycznie biorąc całkowicie i wypływa na powierzchnię w postaci nie skupionej sadzy, która ma wygląd suchej. Ilość węglowodoru, który należy dodać można ustalić doświadczalnie, pobierając próbkę wody odpływającej z płuczki i dodając do niej węglowodór w ilościach wzrastających i wytrząsając w celu spowodowania wypłynięcia węgla na powierzchnię wody, która powinna być czysta. Jeżeli woda ma nadal barwę czarną, to należy zwiększyć ilość dodawanego węglowodoru. Gdy woda staje się czysta, a węgiel „suchy” i puszysty oznacza to, że dodano optymalną ilość węglowodoru. Jeżeli węgiel wydaje się „mokry” a nie „suchy” i puszysty to trzeba zwiększyć dodatek węglowodoru. Ilość węglowodoru którą trzeba dodać jest w przybliżeniu do dwóch razy większa od liczby cechującej zdolność węglowodoru do adsorbowania sadzy i wynosi 1,5—10 kg, a zwłaszcza 1,5—5 kg na 1 kg węgla.

Mieszanie lekkiego węglowodoru, węgla i wody wprowadza się do strefy osadzania, na przykład do naczynia do dekantacji, w którym węgiel wraz z węglowodorem wypływa szybko na powierzchnię wody. Do górnej części naczynia dodaje się dodatkową porcję węglowodoru, unikając przy tym mieszania, aby nie powodować zmętnienia cieczy na granicy faz. Ten dodatkowy węglowodór można wprowadzać na przykład przez bełkotkę umieszczoną na granicy faz lub w pobliżu dna naczynia i dającą się przesuwac ku górze tak, aby wyloty z niej mogły być przesuwane w pobliże strefy granicznej, w zależności od jej położenia.

Węglowodorem dodawanym dodatkowo może być taki sam jak węglowodór dodawany początkowo, ale ze względów gospodarczych stosuje się do tego celu przeważnie olej ciężki, który jest stosowany również do reakcji wytwarzania gazu. Ciężar właściwy tego oleju powinien być taki, aby górna warstwa olejowa nie przenikała do dolnej warstwy wodnej. Jeżeli ciężar właściwy oleju dodawanego dodatkowo jest taki, że nie uzyskuje się zadawalającego rozdzielania obu faz ciekłych, to można wprowadzić poprawkę rozcieńczając warstwę olejową lżejszym węglowodorem, takim jak olej gazowy, nafta ciężka, benzyna itp. Węglowodór wtórny dodaje się w ilości dostatecznej do otrzymania dyspersji zawierającej około 1—5% wagowych węgla w oleju.

Węgiel, który oddziela się od fazy wodnej, dysperguje się w górnej warstwie olejowej stosując możliwie słabe mieszanie aby uniknąć skłócania fazy granicznej. Mieszanie to uzyskuje się na przykład wprowadzając olej dodawany dodatkowo w pobliżu granicznej fazy obu cieczy w kierunku poziomym, powodując porywanie cząstek węgla ze strefy granicznej i dyspergowanie ich w górnej fazie. Można też stosować inne znane sposoby mieszania.

Temperatura w strefie osadzania czyli oddzielania powinna wynosić co najmniej 82°C. Górna granica temperatury nie ma decydującego znaczenia, ale nie powinna przewyższać temperatury, w której zawiesina węgla w wodzie wypływa ze strefy płukania, to jest temperatury około 245°C. Korzystnie temperatura w strefie rozdzielania wynosi około 120—180°C. Ciśnienie w tej strefie powinno być dostatecznie wysokie do utrzymania zarówno węglowodorów jak i wody w stanie ciekłym w danej temperaturze i wynosi ono korzystnie co najmniej 7 atm, a może być nawet równe ciśnieniu pod którym prowadzi się proces wytwarzania gazowego paliwa. Nie jest przy tym konieczne, aby temperatura obu warstw, to jest wodnej i olejowej była jednakowa. Jednakże, gdy ciężary właściwe obu tych cieczy są zbliżone do siebie, może być korzystnym utrzymywać temperaturę górnej warstwy olejowej wyższą od temperatury warstwy wodnej. Łagodne mieszanie górnej warstwy umożliwia dyspergowanie w niej oddzielonego węgla, po czym otrzymaną dyspersję i oczyszczoną wodę odprowadza się oddzielnie ze strefy oddzielania.

Główną zaletą dwustopniowego dodawania ciekłych węglowodorów sposobem według wynalazku jest to, że unika się powstawania emulsji, nawet jeżeli stosuje się środki emulgujące w węglowodrze lub w dyspersji węgla w wodzie. Ilość węglowodoru dodawanego w pierwszym stadium jest ograniczona do tej, która jest niezbędna do nadania sadzy węglowej właściwości hydrofobowych tak, że cząstki węgla wypłynęłyby szybko i praktycznie biorąc całkowicie na powierzchnię wody, przy czym nadmiar węglowodoru powinien być możliwie niewielki. Powstawania emulsji unika się, ponieważ węglowodór dodaje się w ilości mniej-szej od tej, która umożliwiłaby utworzenie ciekłej fazy węglowodorowej. W drugim stadium olej węglowodorowy dodaje się w ilości znacznie większej niż w stadium pierwszym, przy czym dodaje się go do strefy osadzania stosując minimalne tylko mieszanie wody, nie powodujące powstawania emulsji nawet w razie obecności emulgatorów. Ta możliwość unikania powstawania emulsji stanowi bardzo ważną zaletę sposobu według wynalazku w porównaniu ze sposobami znanymi.

Jeżeli w drugim stadium procesu jako węglowodór stosuje się olej reszkowy lub jego mieszaninę z lżejszymi węglowodarami, wówczas otrzymaną dyspersję węgla w oleju kieruje się do strefy, w której lżejszy węglowodór odparowuje się przez rozprężenie i pozostałą dyspersję węgla w oleju reszkowym wykorzystuje jako produkt

wyjściowy do syntezy gazu lub jako paliwo do ogrzewania kotłów.

Przykład. Dyspersję węgla w wodzie, zawierającą 1,5% wagowych węgla, otrzymaną przez płukanie wodą gazu wytwarzanego przez częściowe utlenianie oleju opałowego, poddaje się procesowi według wynalazku. Prowadzi się próbę A i próbę B. W obu próbach w pierwszym stadium stosuje się ciężką benzynę o 70° AP I, natomiast w drugim stadium w próbce A stosuje się dodatek ciężkiej benzyny, zaś w próbce B mieszaninę zawierającą 55% wagowych oleju California Reduced Crude i 45% wagowych ciężkiej benzyny. W pierwszym stadium procesu ciężką benzynę dodaje się za pomocą zaworu mieszającego, a w drugim stadium ciekłe węglowodory dodaje się za pomocą bełkotki i kieruje na płytę rozdzielczą umieszczoną tuż nad poziomem wody. Warunki procesu podano w tablicy.

Tablica

Parametry	Próba	
	A	B
Ilość doprowadzonego węgla	30,9	15,6
Liczba adsorpcji oleju mg/g	2,26	2,92
Ilość ciężkiej benzyny dodawanej w pierwszym stadium kg/godz.	128,5	77,2
Stosunek wagowy nafty do węgla w pierwszym stadium kg/kg	4,2	4,9
Ilość węglowodorów dodawanych w drugim stadium kg/godz.	515,7	312,3
Całkowita ilość dodawanych węglowodorów kg/godz.	644,2	389,5
Całkowity stosunek wagowy węglowodorów do węgla kg/kg	21	25
Proces oddzielania		
Temperatura	136°C	150°C
Ciśnienie manometryczne atn	10,5	18,9
Zawartość wody w dyspersji węgla w węglowodorze	2,18%	4,64%
Zawartość węgla w dyspersji węgla w węglowodorze	4,48	3,68

Dane zamieszczone w tablicy świadczą o tym, że węgiel został usunięty z wody po płukaniu praktycznie biorąc całkowicie i że górna warstwa węglowodoru z węglem zawiera mniej niż 5% wody. Poza tym, ze względu na małą ilość ciężkiej benzyny dodanej w pierwszym stadium procesu i minimalne mieszanie wody z olejem podczas drugiego stadium procesu, unika się powstawania emulsji podczas dekantacji.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oddzielania cząstek węgla z wodnych dyspersji, **znamienny tym**, że dyspersję wodną węgla miesza się z pierwszym ciekłym węglowodorem użytym w takiej ilości, aby uczynić węgiel suchym i puszystym, po czym otrzymaną mieszaninę pozostawia się do odstawienia, umożliwiając unoszenie się węgla na powierzchnię wody, a następnie dodaje się drugi ciekły węglowódor, wytwarzając na powierzchni wody dyspersję węgla w węglowodorze i dyspersję tę oddziela od wody.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako drugi węglowódor stosuje się olej resztkowy z ropy naftowej lub jego mieszaninę z ciężką benzyną.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako pierwszy węglowódor stosuje się frakcję ropy naftowej o temperaturze wrzenia ciężkiej benzyny o 5 atomach węgla.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że frakcję o temperaturze wrzenia ciężkiej benzyny o 5 atomach węgla odparowuje się z dyspersji węgla w węglowodorze metodą rozprężania po oddzieleniu tej dyspersji w strefie osadzania.

5. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że pozostałość po odparowaniu poddaje się częściowemu utlenianiu w celu otrzymania gazu zawierającego głównie tlenek węgla i wodor.

6. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że produkt odparowany przy rozprężaniu zawraca się do strefy mieszania.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że dyspersję węgla w węglowodorze oddziela się w temperaturze 82—246°C.

