



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

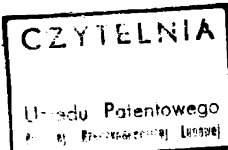
Zgłoszono: 03.07.79 (P. 216815)

Pierwszeństwo: 03.07.78 Stany Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 21.04.80

Opis patentowy opublikowano: 31.08.1984

Int. Cl.³ C10G 1/04



Twórcy wynalazku: Norman L. Carr, Ronald Schleppy Jr., Yatish T. Shah

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

Sposób zintegrowanego upłynniania — zgazowania węgla

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób zintegrowanego upłynniania-zgazowania węgla z wielokrotnym zawracaniem reagentów do obiegu to znaczy sposób obejmujący równoczesne rozpuszczalnikiowe upłynnianie oraz utleniające zgazowanie węgla.

Znane zintegrowane sposoby upłynniania-zgazowania węgla opisane są, między innymi w opisach patentowych Stanów Zjednoczonych nr nr 3 075 912, 4 039 424, 4 048 054, 4 075 079 oraz w materiałach sympozjum poświęconego oczyszczonym paliwom w IIT Research Institute Auditorium, Chicago, Illinois zorganizowanym przez Institute of Gas Technology 10—14 września 1973, artykuł White i inni, str. 673—683 i w materiałach 3rd Annual International Conference on Coal Gasification and Liquefaction (Trzeciej dorocznej międzynarodowej konferencji na temat zgazowania i upłynniania węgla) Uniwersytetu w Pittsburgu 3—5 sierpnia 76, artykuł Schmidt i inni z f-my Gulf Mineral Resources Co., „The SRC-II Process”.

W znanych zintegrowanych sposobach upłynniania-zgazowania węgla do strefy upłynniania wprowadza się wodór oraz mieszaninę zasilającą w postaci zawiesiny, w której skład wchodzi surowiec węglowy, zawierający substancje mineralne, zwrócony do obiegu upłynniony węgiel ciekły w temperaturze pokojowej jako rozpuszczalnik, zwrócony do obiegu rozpuszczony węgiel stały w temperaturze pokojowej z zawróconą do obiegu mineralną pozo-

2

stałością. W strefie upłynniania następuje rozpuszczenie materiału węglowodorowego i hydrokrakowania tego materiału. Produkty zawarte w mieszaninie odprowadzanej ze strefy upłynniania rozdzielają się z wyodrębnieniem strumieni materiałów zawracanych do obiegu, produktów finalnych oraz produktów przeznaczonych do dalszego przerobu w strefie zgazowania.

Do strefy zgazowania nie kieruje się surowca węglowego, zasilając tę strefę w całości materiałem węglowym wyodrębnionym ze strumienia produktów otrzymywanych w strefie upłynniania. Do strefy zgazowania doprowadza się również tlen. Gazowe produkty otrzymywane w strefie zgazowania, po wzbogaceniu w wodór zawraca się do strefy upłynniania. Pozostałości mineralne odprowadza się w postaci żużla, stanowiącego produkt uboczny procesu.

Poszczególne etapy zintegrowanego sposobu upłynniania węgla realizowane są odmiennie w różnych znanych systemach prowadzenia tego sposobu.

Celem wynalazku jest zwiększenie wydajności upłynnionego węgla, ciekłego w temperaturze pokojowej a wrzającego w temperaturze 232—454°C (określonego w dalszej części opisu również terminem ciekły destylat).

W sposobie według wynalazku cel ten osiągnięto przez wyodrębnienie dodatkowego strumienia rozpuszczonego węgla stałego w temperaturze pokojowej i mineralnej pozostałości z mieszaniny wypływającej ze strefy upłynniania i strumień ten za-

wraca się do strefy upłynniania niezależnie od strumienia zawiesziny zasilającej.

Sposób zintegrowanego upłynniania-zgazowania węgla obejmujący wprowadzanie wodoru i zawiesziny zasilającej strefę upłynniania, w której skład wchodzi surowiec węglowy zawierający substancje mineralne, zawrócony do obiegu upłynniony węgiel jako rozpuszczalnik, zawrócony do obiegu rozpuszczony węgiel stały w temperaturze pokojowej oraz zawróconą do obiegu mineralną pozostałość do strefy upłynniania, gdzie następuje rozpuszczenie materiału węglowodorowego zawartego w mineralnej pozostałości i hydrokrakowanie tego materiału z wytworzeniem mieszaniny wypływającej ze strefy upłynniania zawierającej gazy węglowodorowe rozpuszczony upłynniony węgiel, rozpuszczony węgiel stały w temperaturze pokojowej i rozpuszczoną mineralną pozostałość oraz wyodrębnianie ze strumienia produktów opuszczających strefę upłynniania części upłynnionego węgla, część rozpuszczonego węgla stałego w temperaturze pokojowej i części pozostawionej mineralnej wykorzystywanych do formowania zawiesziny zasilającej strefę upłynniania, według wynalazku polega na tym, że strumień produktów opuszczających strefę upłynniania rozdziela się wyodrębniając składniki lotne, upłynniony węgiel, którego część, jako rozpuszczalnik zawraca się do etapu formowania zawiesziny zasilającej strefę upłynniania, oraz zawieszinę mineralnej pozostałości w rozpuszczonym węglu stałym w temperaturze pokojowej, która rozdziela się na trzy strumienie, z których pierwszy zawraca się do etapu formowania zawiesziny zasilającej strefę upłynniania i łączy się z surowcem węglowym, drugi kieruje się do strefy zgazowania gdzie wytwarza się gaz syntezowy, z którego otrzymuje się wodór w ilości pokrywającej zasadniczo całe zapotrzebowanie procesu na wodór, a trzeci stanowiący resztę, cyrkulujący w układzie kieruje się bezpośrednio do strefy upłynniania.

Korzystnie w strefie upłynniania reagenty poddaje się kolejno wstępnemu podgrzewaniu oraz rozpuszczaniu, przy czym utrzymuje się w etapie rozpuszczania czas przebywania krótszy niż 1,4 godziny.

Korzystnie w sposobie według wynalazku do strefy zgazowania wprowadza się materiał węglowodorowy w ilości wystarczającej do wytworzenia w tej strefie zgazowywania, gazu syntezowego w nadmiarze w stosunku do ilości wynikającej z zapotrzebowania procesu na wodór.

Korzystnie wytwarza się nadmiar gazu syntezowego w ilości liczonej w sumarycznej wartości opałowej wynoszącej 5—100 procent łącznego zapotrzebowania na energię w prowadzonym sposobie liczonego w wartości opałowej i spala się tą dodatkową ilość gazu syntezowego jako paliwo w prowadzonym sposobie i korzystnie spala się w prowadzonym sposobie część wytworzonego nadmiaru gazu syntezowego, zawierającą co najmniej 60 procent molarnej łącznej zawartości CO plus H_2 w nadmiarze gazu syntezowego przy czym przez spalanie tej części nadmiaru gazu syntezowego pokrywa się 5—100 procent łącznego zapotrzebowania na energię w prowadzonym sposobie, liczonego w wartości opałowej.

W sposobie według wynalazku oddzielanie rozpuszczonego upłynnionego węgla i gazów węglowodorowych od stałego rozpuszczonego węgla i pozostałości mineralnej przeprowadza się w strefie destylacji próżniowej.

Korzystnie stosuje się zawieszinę zasilającą generator gazu, która zawiera zasadniczo całość węglowodorowego materiału zasilającego strefę zgazowywania.

Korzystnie, pozostałość mineralną odprowadza się ze strefy zgazowywania jako żużel.

Korzystnie w strefie zgazowywania utrzymuje się maksymalną temperaturę w zakresie 1204—1982°C.

Korzystnie w strefie upłynniania wydajność koksu utrzymuje się poniżej 1 procenta wagowego w stosunku do ilości węgla zasilającego.

Korzystnie w gazie wyntezowym utrzymuje się stosunek molowy H_2 do CO niższy niż 1.

Korzystnie wzbogacenie części gazu syntezowego w wodór przeprowadzi się w reaktorze do konwersji tlenku węgla z parą wodną.

Szczegółowo sposób według wynalazku zostanie omówiony poniżej.

Całość materiału zasilającego strefę zgazowywania stanowi zawieszinę, zawierającą rozpuszczalny węgiel i zawieszoną pozostałość mineralną ze strefy upłynniania. Wodór wydzielony w strefie zgazowywania jest użytkowany w strefie upłynniania. Cały surowy węgiel zasilający połączony proces, jest wprowadzony bezpośrednio do strefy upłynniania i w zasadzie do strefy zgazowywania bezpośrednio nie wprowadza się żadnego surowca węglowodorowego. Węgiel zasilający może stanowić węgiel bitumiczny, subbitumiczny albo lignity.

Strefa upłynniania w sposobie upłynniania — zgazowania węgla obejmuje ewentualnie etap wstępnego endotermicznego podgrzewania, w którym materiał węglowodorowy jest lęgowany od mineralnej pozostałości oraz serią etapów egzotermicznego lęgowania albo reakcji, w których ten rozpuszczony materiał węglowodorowy podlega uwodornieniu i hydrokrakingowi z wytworzeniem mieszaniny, zawierającej gazy węglowodorowe, ciężką benzynę, rozpuszczony upłynniony węgiel, stały w normalnych warunkach rozpuszczony węgiel oraz mineralną pozostałość. W aparacie do rozpuszczania panuje wyższa temperatura niż maksymalna temperatura podgrzewania ze względu na przebiegające w nim egzotermiczne relacje uwodornienia i hydrokrakingu.

Gazy węglowodorowe i ciekły destylat węglowodorowy wyodrębnia się w układzie rozdzielania produktu strefy upłynniania. Część pozostałej zawiesziny z etapu rozpuszczania, zawierająca ciekły rozpuszczalnik, stały w normalnych warunkach rozpuszczony węgiel i zawieszoną pozostałość mineralną może być zawrócona, a resztę kieruje się do destylacyjnych kolumn atmosferycznej i próżniowej. Cały produkt, w normalnych warunkach, gazowy i ciekły jest pozyskiwany z głowicowych części tych kolumn i jest wolny od zanieczyszczeń mineralnych, podczas gdy odciek z dołu kolumny próżniowej zawiera całość stałego w normalnych warunkach rozpuszczonego węgla i pozostałości mineralnej ze strefy upłynniania.

Ciekły w normalnych warunkach rozpuszczony produkt węglowy wrze w zakresie 232—454°C i jest określony dalej jako „ciekły destylat” lub „upłynniony węgiel”, przy czym oba terminy określają rozpuszczony węgiel, który jest normalnie ciekły w temperaturze pokojowej, wraz z rozpuszczalnikiem procesowym.

Niezawracany odciek z dołu kolumny próżniowej zawiera całą ilość materiału nieorganicznego i nierozpuszczoną część materiału organicznego z surowca węglowego, które łącznie określa się jako „pozostałość mineralną”. Nierozpuszczony materiał organiczny stanowi zazwyczaj mniej niż 10—15% wagowych zasilającego surowca węglowego. Zawiesina odcieku z dołu kolumny próżniowej zawiera również całą wydajność netto rozpuszczonego węgla 454°C+ ze strefy upłynniania. Rozpuszczony węgiel 454°C+ w normalnych warunkach jest ciałem stałym i jest określany dalej jako „stały w normalnych warunkach rozpuszczony węgiel”.

Nie zwracana do obiegu zawiesina odcieku z dołu kolumny próżniowej bez filtrowania lub innego etapu rozdzielania cieczy od ciała stałego oraz bez koksovania lub innego etapu rozkładu zawiesiny przechodzi w całość do strefy częściowego utleniania zgazowywania adaptowanej do zasilania zawiesiną, celem konwersji do gazu syntezowego, który jest mieszaniną tlenu węgla i wodoru. Zawiesina jest jedynym materiałem węglowym zawierającym strefę zgazowywania. Tlen doprowadzany do generatora gazu uzyskuje się z instalacji usuwającej azot z powietrza, w związku z czym wytwarzany gaz syntezowy jest w zasadzie wolny od azotu.

Co najmniej część gazu syntezowego jest poddawana dalszej reakcji konwersji tlenu węgla z parą wodną celem przekształcenia w mieszaninę wodoru i dwutlenku węgla. Dwutlenek węgla wraz z siarkowodorem jest następnie wydzielany w układzie wydzielania kwaśnych gazów. W zasadzie cały, bogaty w wodór strumień, wytworzony w ten sposób jest zużywany jako wodór procesowy w strefie upłynniania. Wodór procesowy może też być wytworzony z gazu syntezowego przez jego przepuszczenie przez instalację kriogeniczną lub instalację adsorpcyjną celem oddzielenia strumienia bogatego w wodór od strumienia bogatego w tlenek węgla. Strumień bogaty w wodór jest użytkowany jako wodór procesowy, a strumień bogaty w tlenek węgla może być użytkowany jako paliwo procesowe.

Czas przebywania i inne warunki w aparacie do rozpuszczania strefy upłynniania regulują przebiegające tam reakcje uwodorniania i hydrokrakingu. Według wynalazku warunki te ustala się tak, że w stosunku do suchej masy węgla zasilającego wydajność ciekłego destylatu o zakresie 232—454°C, który jest produktem najbardziej pożądanym, wynosi 35, 40 albo 50 procent wagowych więcej niż liczona w stosunku do suchej masy węgla zasilającego wydajność stałego w normalnych warunkach rozpuszczonego węgla 454°C+.

Omówione rysunki fig. 1 i 2 pokazują, że proces sprzężony według wynalazku prowadzony jest bardziej efektywnie przez zastosowanie warunków procesowych podanych wyżej odnośnie wysokiej wydajności upłynnionego węgla w stosunku do wydajności

stałego w normalnych warunkach rozpuszczonego węgla.

Wykazano, że w zintegrowanym sposobie według wynalazku stosunkowo krótki czas przebywania w aparacie do rozpuszczania (to jest małe rozmiary aparatu) i stosunkowo małe zużycie wodoru daje produkt, w którym wydajność ciekłego destylatu korzystnie przewyższa wydajność stałego w normalnych warunkach rozpuszczonego węgla o 35, 40 albo 50 procent wagowych albo jeszcze więcej, podczas gdy wielkie rozmiary aparatu do rozpuszczania i duże zużycie wodoru dają produkt, w którym stosunek ciekłego destylatu do stałego w normalnych warunkach rozpuszczonego węgla jest niższy.

Należało by oczekiwać, że wyższa proporcja ciekłego destylatu i stałego w normalnych warunkach rozpuszczonego węgla będzie wymagać aparatu do rozpuszczania o stosunkowo większych wymiarach i stosunkowo większego zużycia wodoru. Dalszą zaletą wynalazku jest to, że zwiększoną proporcję ciekłego destylatu i stałego w normalnych warunkach rozpuszczonego węgla osiąga się przy mniejszym generatorze niż wymagane to jest przy mniejszej proporcji ciekłego destylatu i stałego w normalnych warunkach rozpuszczonego węgla.

Ciekły destylat 232—454°C jest najcenniejszą frakcją produktu strefy upłynniania. Jest on bardziej cenny niż niżej wrząca frakcja benzyny ciężkiej, ponieważ otrzymuje się go jako gotowe paliwo ulepszone, podczas gdy benzyna ciężka wymaga ulepszenia przez katalityczne uwodornienie i reforming celem przekształcenia do benzyny jako paliwa ulepszonego. Ciekły destylat jest bardziej wartościowym produktem niż wyżej wrzący, stały w normalnych warunkach rozpuszczony węgiel, ponieważ wyżej wrząca frakcja nie jest ciekła w temperaturze pokojowej i zawiera pozostałość mineralną.

Jak wykazano progresywny wzrost proporcji ciekłego destylatu w stosunku do stałego w normalnych warunkach rozpuszczonego węgla jest związany z progresywnie zmniejszającym się zużyciem wodoru procesowego. Należałoby oczekiwać czegoś wręcz odwrotnego, przy czym zmniejszenie zużycia wodoru w zintegrowanym sposobie według wynalazku i selektywna przewaga ciekłego destylatu w stosunku do stałego w normalnych warunkach rozpuszczonego węgla jest specyficzna dla ciekłego destylatu i nie rozciąga się na niżej wrzące produkty jak ciężka benzyna i gazy węglowodorowe.

Zwiększona wydajność ciekłego destylatu uzyskana sposobem według wynalazku jest połączona nie tylko ze zmniejszeniem wydajności stałego w normalnych warunkach rozpuszczonego węgla, ale nieoczekiwanie, połączona jest ze zmniejszeniem wydajności ciężkiej benzyny i węglowodorowych gazów.

Nieoczekiwaną cechą znamioną procesu według wynalazku jest to, że wydajność ciekłego destylatu może progresywnie wzrastać ze skracaniem czasu przebywania, podczas gdy wydajność wszystkich innych większych frakcji produktu, łącznie z wyżej i niżej wrzącymi frakcjami węglowodorowymi ulega zmniejszeniu.

Nie zawrócony odciek z dołu kolumny próżniowej zawiera w zasadzie całą wydajność netto mineralnej

pozostałości wytworzonej w strefie upłynniania jak również w zasadzie całą wydajność netto stałego w normalnych warunkach rozpuszczonego węgla 454°C+ ze strefy upłynniania, ponieważ nie stosuje się żadnych zabiegów oddzielania mineralnej pozostałości od rozpuszczonego węgla takich jak filtracja, sedimentacja, sedimentacja grawitacyjna wobec rozpuszczalnika, ekstrakcja rozpuszczalnikiem związków bogatych w wodór od związków ubogich w wodór, zawierających mineralną pozostałość albo wirowanie.

W generatorze gazu panuje temperatura 1204—1982°C przy której cały mineralny materiał ze strefy upłynniania ulega stopieniu tworząc stopiony żużel, który chłodzi się i wyprowadza z generatora jako strumień zestalonego żużla.

Ponieważ również stały w normalnych warunkach rozpuszczony węgiel ze strefy upłynniania poddaje się albo zawróceniu albo zgazowaniu nie stosuje się schładzania i obróbki tego węgla albo jego późniejszego koksovania fluidalnego w połączonym procesie.

Eliminacja lub pomijanie wszystkich tych etapów wydatnie poprawia efektywność procesu.

Zastosowanie w procesie jednostki kolumnowej destylacji próżniowej zapewnia oddzielenie całości ciekłych w normalnych warunkach produktów węglowych i gazów węglowodorowych od stałego w normalnych warunkach rozpuszczonego węgla 454°C+ przed skierowaniem tego stałego w normalnych warunkach rozpuszczonego węgla do strefy zgazowania.

Przejsięcie jakichkolwiek ciekłych produktów węglowych do generatora gazu do częściowego utleniania spowodowałoby utworzenie odpadu, który wymagałby stosunkowo dużego zużycia wodoru, celem wytworzenia użytkowego paliwa, a w konsekwencji spowodowałby zmniejszenie efektywności procesu. W przeciwieństwie do tego stały w normalnych warunkach rozpuszczony węgiel jest frakcją o mniejszej zawartości wodoru, dzięki czemu jest on optymalną frakcją węglową do skierowania do generatora gazu.

Mineralna pozostałość uzyskana ze strefy upłynniania stanowi katalizator solwatacji, selektywnego uwodornienia i hydrokrakingu rozpuszczonego węgla do pożądaných produktów. Zawrócenie pozostałości mineralnej celem zwiększenia jej stężenia w strefie upłynniania powoduje wzrost selektywności hydrokrakingu rozpuszczonego węgla do pożądaných produktów, a tym samym skrócenie niezbędnego czasu przebywania zawiesiny w aparacie do rozpuszczania i zmniejszenia niezbędnych wymiarów strefy rozpuszczania. Skrócenie czasu przebywania w obecności zwiększonej ilości pozostałości mineralnej powoduje wzrost konwersji węgla i zmniejsza ilość niepożądanych produktów takich jak stały w normalnych warunkach rozpuszczony węgiel i gazy węglowodorowe.

Mineralną pozostałość rozprasza się w zawiesinie, wypływającej z aparatu do rozpuszczania, w postaci bardzo małych cząstek o wymiarach 1—20 mikrometrów, a wskutek bardzo małych wymiarów cząstek powiększa się ich aktywność katalityczna dzięki rozwinętej powierzchni zewnętrznej. Pozostałość mineralną zwykle zawraca się w zawiesinie z cie-

kiem destylatem i stałym w normalnych warunkach rozpuszczonym węglem. Zawrócony ciekły destylat służy jako rozpuszczalnik procesowy, a zawrócony stały w normalnych warunkach rozpuszczony węgiel ma dalszą sposobność do przereagowania tego niepożądanego produktu przy jednoczesnym skróceniu czasu przebywania w aparacie do rozpuszczania.

Efekty katalityczne i inne wywołane przez zawracanie zawiesiny mineralnej pozostałości mogą zredukować do około połowy lub więcej wydajności stałego w normalnej temperaturze rozpuszczonego węgla ze strefy upłynniania dzięki selektywnemu hydrokrakingowi tego rozpuszczonego węgla, jak również mogą spowodować wzrost wydzielania siarki, azotu i tlenu. Tak więc zawracanie mineralnej pozostałości ma zasadniczy wpływ na efektywność połączanego procesu upłynniania — zgazowywania.

Podobnie zadowalający stopień hydrokrakingu nie może być osiągnięty jeśli pozwoli się w aparacie do rozpuszczania na wzrost temperatury na skutek reakcji egzotermicznych w nim przebiegających bez jej hamowania, ponieważ nadmierne tworzenie się koksu na aparaturze niekorzystnie wpłynęłoby na selektywność i zużycie wodoru.

Użycie katalizatora z zewnątrz w procesie upłynniania nie jest porównywalne z zawracaniem pozostałości mineralnej, ponieważ wprowadzenie katalizatora z zewnątrz razem z węglem zasilającym spowodowałoby wzrost kosztów procesu i spowodowałoby wzrost jego komplikacji, a tym samym zmniejszyłoby efektywność procesu, w przeciwieństwie do katalizatora przyrodzonego albo in situ. Proces według wynalazku nie wymaga dodawania katalizatora z zewnątrz.

W zintegrowanym sposobie według wynalazku sprzężenie stref upłynniania i zgazowania oraz zastosowanie zawracania strumienia do strefy upłynniania są wysoce współzależnymi czynnikami procesu. Uzyskana ze strefy upłynniania wydajność netto stałego w normalnych warunkach rozpuszczonego węgla 454°C+ stanowi w całości węglowodorowy surowiec zasilający dla strefy zgazowywania. Strefa zgazowywania wytwarza wodór jak również może wytwarzać paliwo dla połączanego procesu. Ilość stałego w normalnych warunkach rozpuszczonego węgla 454°C+ i nierozpuszczonego materiału organicznego ze strefy upłynniania potrzebna w strefie zgazowywania zależy od zapotrzebowania procesu na wodór i paliwo.

Zapotrzebowanie procesu na wodór i paliwo ze swej strony będzie wpływać na stosunek nawrotu pozostałości mineralnej do strefy upłynniania do węgla zasilającego, ponieważ wielkość nawrotu mineralnej pozostałości i stałego w normalnych warunkach rozpuszczonego węgla 454°C+ ma zasadniczy wpływ na wydajność netto stałego w normalnych warunkach rozpuszczonego węgla uzyskiwanego ze strefy upłynniania do przesłania do strefy zgazowywania.

Posieważ nawrót pozostałości mineralnej stanowi katalizator konwersji rozpuszczonego węgla, a nawrót stałego w normalnych warunkach rozpuszczonego węgla pozwala na dalszą jego konwersję, wydajność netto stałego w normalnych warunkach roz-

wy, a zwykle mniej niż jedna dziesiąta procenta wagowego, licząc w stosunku do suchego wejściowego węgla. Niezależnie od surowca zasilającego generator gazu, zwiększone jego utlenianie przebiega lepiej ze wzrostem temperatur zgazowania. Dlatego dla osiągnięcia wysokiej efektywności procesu potrzebne są wyższe temperatury zgazowania, na ogół mieszczą się one w zakresie 1204—1982°C, korzystnie 1260—1760°C, a najkorzystniej 1316—1371 do 1760°C.

Ponieważ zawiesina, stanowiąca odciek z dołu kolumny próżniowej, kierowana do generatora gazu jest w zasadzie bezwodna, doprowadza się do generatora kontrolowaną ilość wody lub pary wodnej celem wytworzenia CO i H₂ w endotermicznej reakcji pomiędzy wodą i wprowadzanym surowcem węglowym. Reakcja ta pochłania ciepło, podczas gdy reakcja surowca węglowego z tlenem celem wytworzenia CO wydziela ciepło.

W procesie zgazowania, w którym H₂ jest jedynym pożądanym produktem zgazowania, jak też tam gdzie po zgazowaniu prowadzi się reakcję konwersji tlenku węgla parą wodną, prowadzi się reakcję metanizacji lub reakcję konwersji do metanolu, wprowadzenie większej ilości wody jest dla procesu korzystne. Jednakże w procesie według wynalazku, w którym znaczną ilość gazu syntezowego można z korzyścią użyć bezpośrednio jako paliwo procesowe, jak to wyjaśniono wyżej, wytworzenie wodoru stanowi mniejszą korzyść w porównaniu do wytwarzania CO, ponieważ H₂ i CO mają prawie takie same ciepło spalania.

Również podwyższona temperatura zgazowania według wynalazku wpływa korzystnie na prawie kompletne utlenianie surowca węglowego, a głównym produktem równowagi w tej wysokiej temperaturze jest gaz syntezy, w którym stosunek molowy H₂ do CO jest mniejszy od jedności, nawet mniejszy niż 0,8 czy 0,9, a nawet mniejszy niż 0,6 czy 0,7. Jednakże, jak wyjaśniono poprzednio, taka równowaga nie jest wadą procesu według wynalazku, w którym tlenek węgla może być wykorzystany jako paliwo procesowe.

Cały węglowy surowiec zasilający dla połączonego procesu poddaje się sproszkowaniu, suszy się i miesza się z gorącą zawróconą zawiesiną, zawierającą rozpuszczalnik. Zawracana zawiesina na ogół jest bardziej rozcieńczona niż zawiesina podawana do strefy zgazowywania, ponieważ z zasady nie jest poddawana destylacji próżniowej i zawiera znaczne ilości ciekłego destylatu 232—454°C, który spełnia rolę rozpuszczalnika. Stosuje się 1—4 części wagowych, korzystnie 1,5—2,5 części wagowych, zawróconej zawiesiny na jedną część wagową surowca węglowego. Zawrócona zawiesina, wodór i surowiec węglowy przechodzą przez opaloną rurową strefę wstępnego podgrzewania, po czym wprowadza się je do reaktora lub strefy rozpuszczania.

Stosunek wodoru do surowca węglowego wynosi 0,62—2,48 m³/kg, a korzystnie 0,93—1,83 m³/kg.

We wstępnym podgrzewaczu temperatura reagentów wzrasta stopniowo tak, aby na wylocie podgrzewacza wynosiła 360—438°C, korzystnie 371—404°C. W tej temperaturze węgiel rozpoczyna się częściowo i rozpoczynają się reakcje uwodorniania i hydrokrakingu. Ciepło wykorzystane, przez te reakcje

egzotermiczne w aparacie do rozpuszczania, w którym wskutek dobrego mieszania panuje stosunkowo ujednolicona temperatura, powoduje wzrost temperatury reagentów do 427—482°C, korzystnie 449—466°C. Czas przebywania w aparacie do rozpuszczania jest dłuższy niż w strefie wstępnego podgrzewania. Temperatura panująca w aparacie do rozpuszczania jest co najmniej 11,1; 27,1; 55,5; albo nawet 111,1°C wyższa niż na wylocie wstępnego podgrzewacza.

Ciśnienie wodoru w etapie wstępnego podgrzewania i rozpuszczania wynosi 6,8—27,4 MPa, a korzystnie 10,3—17,0 MPa. Wodór do zawiesiny wprowadza się w jednym lub większej ilości punktów. Co najmniej część wodoru dodaje się do zawiesiny przed wprowadzeniem do wstępnego podgrzewacza. Resztę wodoru można dodać pomiędzy wstępnym podgrzewaczem i aparatem do rozpuszczania i/ albo do samego aparatu do rozpuszczania jako wodór chłodzący. Wodór chłodzący wtryskuje się w różnych punktach aparatu do rozpuszczania, jeśli zachodzi potrzeba, celem utrzymywania temperatury reakcji na poziomie, przy którym nie dochodzi do znaczących reakcji koksowania.

Rysunki fig. 1 i 2 przedstawiają wykresy, które bliżej wyjaśniają sposób według wynalazku. Rysunek fig. 1 ilustruje proces upłynniania węgla nie sprzężony z generatorem gazu. Rysunek fig. 2 przedstawia sprzężony proces upłynniania — zgazowania węgla. Na rysunkach fig. 1 i fig. 2 na osi pionowej odłożono wydajność wyrażoną w procentach wagowych, a na osi poziomej czas (h) przebywania zawiesiny w aparacie do rozpuszczania i na rysunku fig. 2 dodatkowo zawartość suchego węgla w zawieszynie zasilającej wyrażoną w % wagowych oraz zawartość w zawieszynie zasilającej części stałych zawróconych do obiegu wyrażoną również w % wagowych. Poszczególne proste ilustrują zmianę wydajności ciekłego destylatu (232—454°C) stałego w normalnych warunkach rozpuszczonego węgla 454°C+, gazowych węglowodorów C₁—C₄, frakcji C₅—232°C zużycia wodoru (prosta „a”) nierozpuszczalnych substancji organicznych (prosta „b”).

Wydajności zilustrowane na rysunkach fig. 1 i 2 są wydajnościami netto wyrażone wagowo w przeliczeniu na suchy węgiel zasilający strefę upłynniania, uzyskanymi po oddzieleniu całego materiału zawracanego do obiegu ze strumienia wycieku ze strefy upłynniania. Aparaty do rozpuszczania w obu procesach przedstawionych na rysunkach fig. 1 i 2 pracowały w temperaturze 460°C i pod ciśnieniem wodoru 11,669 MPa, podczas gdy czas przebywania był jednym parametrem procesów zmienianym bez ograniczenia. W obu procesach przedstawionych na rysunkach fig. 1 i 2 obserwuje się ograniczenie do 50 procent wagowych ciał stałych w zawieszynie zasilającej, łącznie węglowego surowca zasilającego i zawracanej zawiesiny pozostałości mineralnej. Ten poziom łącznej ilości ciał stałych jest bliski granicy pompowności zawiesiny zasilającej.

W procesie przedstawionym na rysunku fig. 1 stężenie ciał stałych w zawieszynie zasilającej ustalone jest na 30% wagowych węgla zasilającego i 20% wagowych zawracanych ciał stałych. Stosunek węgla zasilającego do zawracanych ciał stałych może być

utrzymywany jako stały w procesie przedstawionym na rysunku fig. 1, ponieważ w procesie tym operacja upłynniania nie jest sprzężona z operacją zgazowywania, to znaczy odciek z dołu kolumny próżniowej nie jest podawany do generatora gazu.

W procesie przedstawionym na rysunku fig. 2 łączna zawartość ciał stałych w zawieszynie zasilającej utrzymywana jest również na poziomie 50% wagowych, proporcje węgla i zawracanych ciał stałych w zawieszynie zasilającej zmienia się w sposób ciągły ponieważ strefa upłynniania sprzężona jest z generatorem gazu, łącznie z reaktorem konwersji tlenku węgla z parą wodną wytwarzaniem wodoru procesowego w taki sposób, że ciała stałe z wycieku z aparatu do rozpuszczenia kierowane są do generatora (odciek z dołu kolumny próżniowej) w ilości precyzyjnie pozwalającej na pokrycie przez generator łącznego zapotrzebowania na wodór w strefie upłynniania.

W układzie z rysunku fig. 2 ilość zawiesziny zawierającej ciała stałe przeznaczoną do zawracania, jak również stosunek węgla zasilającego do zawracanych ciał stałych jest determinowana przez ilość zawiesziny, zawierającej ciała stałe wymaganej przez generator gazu.

Z rysunku fig. 1, na którym strefy upłynniania i zgazowywania nie są sprzężone, lecz strefa upłynniania jest zasilana strumieniem zawracanego produktu, wydajność ciekłego destylatu 232—454°C jest stała i utrzymuje się na poziomie około 27% wagowych, licząc w stosunku do węgla zasilającego, nawet przy wydłużeniu czasu przebywania ponad okres przedstawiony, podczas gdy ze wzrostem czasu przebywania wydajność stałego w normalnych warunkach rozpuszczonego węgla 454°C+ spada.

Z rysunku fig. 1 wynika, że wydajność ciekłego destylatu który jest najbardziej pożądaną frakcją produktu, nie może wzrosnąć powyżej 27% wagowych niezależnie od czasu przebywania.

Z rysunku fig. 1 też wynika, że wydajność upłynnionego węgla 232—454°C, który jest najbardziej pożądaną frakcją produktu, jest co najmniej 50% wyższa niż wydajność stałego węgla pozbawionego popiołu jedynie przy czasie przebywania w aparacie do rozpuszczania 1,15 godziny lub dłużej. Kreskowana linia pionowa na rysunku fig. 1 wskazuje czas przebywania 1,15 godziny, przy którym wydajność stałego węgla pozbawionego popiołu wynosi około 18 procent wagowych, a wydajność destylatu olejowego wynosi około 27 procent wagowych, to znaczy jest około 50% wyższa. Ta pięćdziesięć procentowa przewaga upłynnionego węgla nad stałym w normalnych warunkach rozpuszczonym węglem spada przy czasach przebywania poniżej 1,15 godziny, i wzrasta przy czasach przebywania dłuższych od 1,15 godziny.

Z rysunku fig. 2, który przedstawia proces, gdzie strefa upłynniania jest sprzężona z generatorem gazu i gdzie strefa upłynniania zasilana jest zawracanym strumieniem produktu, kreskowana pionowa linia wskazuje, że pięćdziesięć procentowa przewaga upłynnionego węgla ponad stałym w normalnych warunkach rozpuszczonym węglem osiągnięta jest przy czasie przebywania w aparacie do rozpuszczania 1,4 godziny. Przy czasie przebywania w aparacie

do rozpuszczania 1,4 godziny wydajność stałego w normalnych warunkach rozpuszczonego węgla wynosi około 17,5% wagowych, podczas gdy wydajność upłynnionego węgla wynosi około 26,25% wagowych, to jest o 50% więcej. Taką samą przewagą wydajności ciekłego destylatu osiąga się w nie sprzężonym procesie przy krótszym czasie przebywania 1,15 godziny.

Wydawałoby się, że występuje tu względna niekorzyść, jeśli chodzi o rozmiary aparatu do rozpuszczania, które nie mogą być kompensowane mniejszymi rozmiarami generatora gazu przy prowadzeniu sprzężonego procesu upłynniania — zgazowywania jeśli nie występuje znaczna przewaga wydajności upłynnionego węgla nad stałym w normalnych warunkach węglem. Ta pozorna niekorzyść w układzie sprzężonym powiększa się z wydłużeniem czasu przebywania w aparacie do rozpuszczania, ponieważ w układzie sprzężonym, jeśli wzrasta stopniowo czas przebywania ponad 1,4 godziny przewaga wydajności upłynnionego węgla nad stałym rozpuszczonym węglem stopniowo spada poniżej 50%.

W przeciwieństwie do tego rysunek fig. 1 wskazuje, że w układzie nie sprzężonym przewaga wydajności upłynnionego węgla nad wydajnością stałego w normalnych warunkach rozpuszczonego węgla stopniowo wzrasta z wydłużeniem czasu przebywania powyżej 1,15 godziny do poziomu powyżej 50%.

W układzie sprzężonym według wynalazku przewaga wydajności upłynnionego węgla 232—454°C nad wydajnością stałego w normalnych warunkach rozpuszczonego węgla wynosi korzystnie co najmniej 35,40 albo 50% wagowych, a nawet co najmniej 60,80 albo 100% wagowych lub więcej.

Należy odnotować, że wydajność upłynnionego węgla i wydajność stałego w normalnych warunkach rozpuszczonego węgla przy kreskowanej pionowej linii na rysunku fig. 2 odpowiadają bardzo blisko poszczególnym wydajnościom odpowiednich produktów przy pionowej kreskowanej linii na rysunku fig. 1. Jednakże szczególne znaczenie równowagi przy kreskowanej pionowej linii na rysunku fig. 2 polega na tym, że każdej znaczącej redukcji czasu przebywania w aparacie do rozpuszczania będzie tworzyć wzrost wydajności upłynnionego węgla frakcji 232—454°C do poziomu wyższego niż wydajność upłynnionego węgla frakcji 232—454°C, osiągniętej w procesie przedstawionym na rysunku fig. 1, niezależnie od czasu przebywania w aparacie do rozpuszczania.

Jest rzeczą znaczącą, że skrócenie, a nie wydłużenie czasu przebywania w stosunku do równowagi wyznaczonej kreskowaną linią pionową na rysunku fig. 2 powoduje wzrost wydajności upłynnionego węgla frakcji 232—454°C do poziomu powyżej najwyższego, jaki może być osiągnięty niezależnie od czasu przebywania w aparacie do rozpuszczania w procesie według rysunku fig. 1 (to jest powyżej 27% wagowych, a nawet 28,29 albo 30% wagowych).

Wskazanie rysunku fig. 2, że w sprzężonym układzie upłynniania — zgazowywania przewaga wydajności ciekłego destylatu wzrasta powyżej 50 procent jeśli czas przebywania w aparacie do rozpuszczania zmniejsza się poniżej 1,4 godziny jest nie tylko za-

skakujące, ale diametralnie przeciwne wskazaniom rysunku fig. 1, na którym pięćdziesięć procentowa przewaga wydajności ciekłego destylatu stopniowo spada przy skracaniu czasu przebywania poniżej 1,15 godziny. Rysunek fig. 2 wskazuje, że korzyść wynalazku, odnośnie zmniejszenia wymiarów aparatu do rozpuszczania jak i zmniejszenia zużycia wodoru, stopniowo wzrasta w miarę skracania czasu przebywania w aparacie do rozpuszczania poniżej 1,08 lub nawet poniżej 0,5 godziny.

Jest rzeczą ważną, wynikającą ze wskazań rysunku fig. 2, że postępującemu wzrostowi stosunku upłynnionego węgla do stałego w normalnych warunkach rozpuszczonego węgla towarzyszy stopniowo malejące zużycie wodoru, wyznaczające wymagane mniejsze wymiary generatora gazu.

Jest to nieoczekiwane, a jak odnotowano już wyżej, przyczyną tego jest to, że w połączonym procesie korzystna selektywność jest specyficznie ukie-
runkowana na wydajność ciekłego destylatu.

Z rysunku fig. 2 wynika, że wzrostowi wydajności upłynnionego węgla towarzyszy nie tylko zmniejszenie wydajności stałego węgla bez popiołu, ale też nieoczekiwane towarzyszy zmniejszenie wydajności ciężkiej benzyny i gazowych węglowodorów. Nieoczekiwane zatem wydajność upłynnionego węgla postępująco wzrasta, podczas gdy wydajność wszystkich innych produktów, zarówno wyżej jak i niżej wrzających maleje.

Zbadano przyczynę nieoczekiwanego wpływu czasu przebywania na relatywne wydajności upłynnionego węgla i stałego w normalnych warunkach rozpuszczonego węgla w sprzężonym układzie upłynniania — zgazowywania węgla sposobem według wynalazku. Badania te częściowo ilustruje rysunek fig. 2, na którym przedstawiono stężenia suchego węgla i stężenia zawracanych ciał stałych (zawracana mineralna pozostałość) odpowiednio w zawieszinie zasilającej przy trzech różnych czasach przebywania w aparacie do rozpuszczania w układzie sprzężonym, mającym ograniczenia do 50 procent wagowych łącznej zawartości ciał stałych w zawieszinie zasilającej.

Jak pokazano na rysunku fig. 2 skróceniu czasu przebywania w aparacie do rozpuszczania towarzyszy odpowiednio wzrost zawracanych ciał stałych i zmniejszenie stężenia suchego węgla w zawieszinie zasilającej, wskazując na korzystny efekt wysokiego poziomu zawracanych ciał stałych.

Badania te przedstawione są następnie na rysunku fig. 3, którego dane odnoszą się do sprzężonego układu upłynniania — zgazowywania przy równowadze wodoru, w którym stosuje się zawracany produkt do zasilania mieszalnika o ograniczonej łącznej ilości ciał stałych. Na osi pionowej odłożono stężenie węgla w mieszaninie zasilającej wyrażonej w urządzeniu do upłynniania. Prosta „a” odnosi się do zawiesziny zasilającej o zawartości 50% wagowych części stałych a prosta „b” odnosi się do zawiesziny zasilającej o zawartości 45% wagowych części stałych. Wartości liczbowe przy prostych wskazują na wydajność destylatu 232—454°C wyrażoną w % wagowych w przeliczeniu na masę węgla zasilającego.

Z rysunku fig. 3 wynika, że przy takim ograniczeniu w układzie skrócenie czasu przebywania w apa-

racie do rozpuszczania wiąże się ze zwiększoną wydajnością upłynnionego węgla, ponieważ wprowadza się do zawiesziny zasilającej większe stężenie zawracanej pozostałości mineralnej, które przy stałym poziomie łącznej ilości ciał stałych powoduje określone zmniejszenie stężenia węgla. Wartości liczbowe pomiędzy prostymi na rysunku fig. 3 przedstawiają wydajności ciekłego destylatu 232—454°C, uzyskanie przy różnych czasach przebywania dla dwóch wymuszonych poziomów węgla zasilającego plus zawracane ciała stałe (50 i 45 procent wagowo) w zawieszinie zasilającej.

Z rysunku fig. 3 wynika, że wydajność ciekłego destylatu wzrasta dla obu tych poziomów wymuszonej łącznej zawartości ciał stałych wraz ze skróceniem czasu przebywania w aparacie do rozpuszczania.

Ponieważ na rysunku fig. 3 nieoczekiwane wynika, że w wymuszonym układzie wzrostowi wydajności ciekłego destylatu towarzyszy zmniejszone stężenie surowca węglowego w zawieszinie zasilającej i ponieważ łączna ilość ciał stałych w zawieszinie zasilającej jest utrzymywana na stałym poziomie dla każdej prostej rysunku fig. 3, wynika z tego niezbicie, że wzrost wydajności ciekłego destylatu jest wywołany zwiększonym stosunkiem w zawieszinie zasilającej zawracanej mineralnej pozostałości do surowca węglowego.

Rysunki fig. 4, 5 i 6 są rozszerzeniem danych rysunków fig. 2 i 3.

Rysunek fig. 4 przedstawia wpływ zmian stężenia surowca węglowego w zawieszinie zasilającej (odkładanych na osi poziomej) na wydajność upłynnionego węgla wyrażoną w % wagowych w przeliczeniu na masę węgla zasilającego (odkładaną na osi pionowej) przy stałym stężeniu zawracanej zawiesziny.

Rysunek fig. 5 przedstawia wpływ zmian stężenia zawracanej pozostałości mineralnej w zawieszinie zasilającej (odkładanych na osi poziomej) na wydajność ciekłego destylatu wyrażoną w % wagowych w przeliczeniu na masę węgla zasilającego (odkładaną na osi pionowej) przy stałym stężeniu zasilającego surowca węglowego.

I w końcu rysunek fig. 6 przedstawia wpływ zmian stężenia surowca węglowego w zawieszinie zasilającej (odkładanych na osi poziomej) jeśli surowiec węglowy jest obecny w zawieszinie, w której łączne stężenie węglowego surowca plus zawracane ciała stałe jest stałe, na wydajność ciekłego, wyrażoną w % wagowych w przeliczeniu na masę węgla zasilającego (odłożoną na osi pionowej).

Porównanie rysunków fig. 4 i 5 wskazuje, że zarówno wzrost stężenia surowca węglowego jak i stężenia zawracanej zawiesziny w zawieszinie zasilającej powoduje wzrost wydajności ciekłego destylatu, ale, że efekt wynikający ze zmian stężenia zawracanej zawiesziny na wydajność ciekłego destylatu jest około trzykrotnie większy od efektu wynikającego ze zmian stężenia zasilającego surowca węglowego.

Rysunek fig. 6 łączy dane rysunków fig. 4 i 5 wskazując, że każdy wzrost stężenia surowca węglowego, który ma miejsce kosztem zawracanych ciał stałych, to jest jeśli łączna ilość ciał stałych jest wymuszona, w każdym przypadku ma negatywny wpływ na wydajność ciekłego destylatu.

Jak stwierdzono wyżej, ze względu na trudności w pompowaniu zawiesziny o dużej zawartości ciał stałych (wyżej niż 45 lub 50 procent wagowych) zachodzi konieczność ograniczania poziomu łącznej zawartości ciał stałych w zawieszynie zasilającej. Ponieważ na łączną zawartość ciał stałych w zawieszynie składają się zarówno sproszkowany surowiec węglowy jak i nawrót mineralnej pozostałości ograniczeniem zdolności produkcyjnej instalacji jest ilość mineralnej pozostałości, jaka może być zawrócona do zawiesziny zasilającej.

Jak wynika z rysunków fig. 4, 5 i 6 w sprzężonym układzie, jak to omówiono, strumień zawiesziny zasilającej ma ograniczenie łącznej zawartości ciał stałych, a wpływ wzrostu ilości zawracanej pozostałości na wydajność destylatu jest około trzykrotnie większy niż wpływ wzrostu ilości surowca węglowego.

Na tej podstawie, zgodnie z wynalazkiem, korzystny wpływ wzrostu ilości zawracanej zawiesziny, zawierającej substancje mineralne na wydajność destylatu powiększa się przez zawrócenie drugiego strumienia do strefy upłynniania, niezależnie od zawiesziny zasilającej. Ten drugi strumień zawracany wpływa poza zawieszynę zasilającą, zawierającą surowiec węglowy. Może on pochodzić z tego samego źródła co zawracany strumień pierwszy lub pochodzić z innego źródła strefy upłynniania. Na przykład drugi strumień może zawierać część strumienia rozcieńczonej mineralnej pozostałości ze strefy rozpuszczania albo może zawierać rozcieńczoną lub nie rozcieńczoną część strumienia płynącego do strefy zgazowywania odcieku z dołu kolumny próżniowej, zawierającej duże stężenie substancji mineralnych.

Zgodnie z wynalazkiem zastosowanie jednego lub więcej zawracanych strumieni niezależnie od zawiesziny zawierającej surowiec węglowy, dodatkowo do zawracanego strumienia zawierającego mineralną pozostałość, wprowadzanego do mieszalnika formującego zawieszynę zasilającą daje podwójną korzyść.

Po pierwsze, powiększa efekt katalityczny, selektywny dla wydajności ciekłego destylatu kosztem wydajności zarówno wyżej jak i niżej wrzących produktów.

Po drugie, ponieważ zawracana zawieszyna zawiera dużą część stałego w normalnych warunkach rozpuszczonego węgla nie tylko stwarza możliwość konwersji tej niepożądanego frakcji produktu, ale również powoduje skrócenie czasu przebywania w aparacie do rozpuszczania, którego wpływ na wyraźny wzrost selektywnej wydajności ciekłego destylatu był przedstawiony wyżej. Zastosowanie zatem drugiego strumienia nawrotu zwiększa selektywny efekt katalityczny wraz ze skróceniem czasu przebywania podczas upłynniania do rozmiarów znacznie przewyższających korzyści uzyskane przez nawrót pierwszego strumienia zawierającego pozostałość mineralną.

Jak już wspomniano skrócenie czasu przebywania selektywnie preferuje wydajność ciekłego destylatu i jest specyficzną cechą sprzężonego układu upłynniania — zgazowywania przy ograniczonym poziomie łącznej zawartości ciał stałych w zawieszynie zasilającej lub bliskim tego poziomu, w związku z czym korzyść ze skrócenia czasu przebywania przy do-

prowadzeniu strumienia drugiego nawrotu zawiesziny zawierającej mineralną pozostałość należy jedynie do takiego układu. Wykazano to już wyżej, że skrócony czas przebywania przy upłynnianiu w układzie niesprężonym z układem zgazowywania nie daje takich selektywnych korzyści jak sposobem według wynalazku.

Na pełną korzyść z nawrotu drugiego strumienia mineralnej pozostałości składa się zarówno zwiększenie poziomu katalitycznych substancji mineralnych w strefie upłynniania jak i skrócenie czasu przebywania i jest specyficzna dla sprzężonego działania upłynniania — zgazowywania.

Drugi zawracany strumień może omijać wstępny podgrzewacz i może być wprowadzany bezpośrednio do aparatu do rozpuszczania albo do wlotu zawiesziny do aparatu do rozpuszczania, ponieważ solwatacja surowca węglowego we wstępnym podgrzewaczu i w aparacie do rozpuszczania będzie powodowała zmniejszenie zawartości ciał stałych w zawieszynie w aparacie do rozpuszczania do poziomu niższego niż wynosił ich poziom w zawieszynie zasilającej. Na przykład, jeśli zawartość ciał stałych w zawieszynie zasilającej wynosi 30 procent wagowych surowca węglowego i 20 procent wagowych zawróconych ciał stałych, to po częściowym rozpuszczeniu surowca węglowego pozostała ilość nierozpuszczona i pozostała mineralna pochodząca z surowca węglowego może wynieść 20 procent wagowych w zawieszynie w aparacie do rozpuszczania.

Ponieważ na zawartość ciał stałych w aparacie do rozpuszczania składać się będzie 20 procent wagowych zawróconych ciał stałych i 20 procent wagowych nierozpuszczonego surowca węglowego i pochodzącej z niego mineralnej pozostałości, aparat do rozpuszczania może przyjąć drugi nawrót, zawierający 10% wagowych mineralnej pozostałości, licząc na stężenie zawiesziny w aparacie do rozpuszczania, aby doprowadzić całkowitą zawartość ciał stałych w aparacie do rozpuszczania do ograniczonego poziomu 50% wagowych. Tak więc ilość ciał stałych w drugim zawróconym strumieniu może być ustalona tak, aby uzupełnić całkowicie albo co najmniej częściowo zmniejszenie zawartości ciał stałych w zawieszynie procesowej spowodowane rozpuszczaniem surowca węglowego.

Strumień drugiego nawrotu umożliwia zatem ciągłe utrzymywanie zawartości ciał stałych w zawieszynie procesowej na tym samym maksymalnym poziomie ograniczonej łącznej zawartości ciał stałych jak w zawieszynie zasilającej w miarę postępu solwatacji surowca węglowego, powodując jednocześnie to, że zawieszyna procesowa w stosunku do surowca węglowego, sukcesywnie wzbogaca się w czasie przepływu w zawróconą mineralną pozostałość.

Rysunek fig. 6 przedstawia wynikającą z tego korzyść. Drugi nawrót powoduje, że łączny poziom zawartości ciał stałych w wypływającej z aparatu zawieszynie jest taki sam albo bliższy poziomowi łącznej zawartości ciał stałych w zawieszynie zasilającej kierowanej do strefy upłynniania.

B.K. Schmid i D.M. Jackson przedstawili 3—5 sierpnia 1976 stan techniki kombinacji upłynniania węgla i zgazowywania w artykule „The SRC-II Process—Presented at the Third Annual International

Conference on Coal Gasification and Liquefaction, University of Pittsburg". W artykule tym przedstawiono kombinację upłynniania — zgazowywania, w którym materiał organiczny przechodzi ze strefy zgazowywania celem wytworzenia wodoru na potrzeby procesu. W artykule tym jednak przedstawia się nawrót pojedynczego strumienia a strumień ten jest zawracany do mieszalnika wywarzającego zawieszinę zasilającą dla strefy upłynniania. Nie ujawniono nawrotu żadnego innego strumienia.

Schemat przebiegu połączonego procesu sposobem według wynalazku przedstawia rysunek fig. 7. Wyszuszony i sproszkowany surowiec węglowy, który stanowi w całości zasilanie procesu przewodem 10 wchodzi do mieszalnika 12, w którym miesza się z gorącą zawiesiną zawierającą rozpuszczalnik, zawróconą przewodem 14 jako produkt procesu.

Mieszanie zawierającą rozpuszczalnik zawracanej zawiesiny (w proporcji 1,5—2,5 części wagowych zawiesiny na jedną część węgla) w przewodzie 16 doprowadza się w sposób wymuszony do łącznej wartości ciał stałych na poziomie 50—55 procent wagowych, pompuje się pompą tłokową 18 i miesza się z zawracanym wodorem wpływającym przewodem 20 i z wytwarzanym świeżo wodorem, doprowadzanym przewodem 92 przed wprowadzeniem do wstępnego rurowego podgrzewacza 22, z którego odprowadza się ją przewodem 24 do aparatu do rozpuszczania 26. Stosunek wodoru do węgla zasilającego wynosi 1,24 m³/kg. Temperatura reagentów na wylocie wstępnego podgrzewacza 22 wynosi 371—404°C. W tej temperaturze węgiel ulega częściowemu rozpuszczeniu w zawróconym rozpuszczalniku i rozpoczynają się egzotermiczne reakcje uwodorniania i hydrokrakingu.

Podczas gdy we wstępnym podgrzewaczu 22 temperatura stopniowo wzrasta na całym przebiegu, w aparacie do rozpuszczania 26 panuje na ogół ujednolicona temperatura, a ciepło reakcji hydrokrakingu powoduje wzrost temperatury reagentów w aparacie do 449—446°C. Przewodem 28 do aparatu 26 wtryskuje się różnych punktach wodór chłodzący celem ograniczenia temperatury reakcji i zmniejszenia udaru reakcji egzotermicznych. Wyciek z aparatu 26 przechodzi przewodem 29 do układu oddzielania par od cieczy 30. Gorący strumień par z głowicy tego układu oddzielania chłodzi się w szeregu wymienników ciepła i w dodatkowym oddzielaniu par od cieczy i wyprowadza się przewodem 32. Ciekły destylat z tych separatorów przepływa przewodem 34 do atmosferycznej kolumny frakcjonującej 36.

Nie skroplony gaz, który zawiera nieprzereagowany wodór, metan i inne lekkie węglowodory plus H₂S i CO₂ przewodem 32 przechodzi do instalacji wydzielania kwaśnych gazów 38 celem oddzielania H₂S i CO₂. Siarkowódór przekształca się w siarkę, którą wyprowadza się z procesu przewodem 40. Część oczyszczonych gazów przewodem 42 kieruje się do dalszej przeróbki w instalacji kriogenicznej 44 celem usunięcia większości metanu i etanu jako gaz opałowy, który wyprowadza się przewodem 46 i celem pozyskania propanu i butanu jako gaz płynny, który odprowadza się przewodem 48. Gaz opałowy w przewodzie 46 i gaz płynny w przewo-

dzie 48 stanowią wydajność netto tych materiałów uzyskanych z procesu. Oczyszczony wodór (o czystości 90%) w przewodzie 50 miesza się z gazem z przewodu 52, stanowiącym pozostałość z kwaśnej obróbki gazów i stanowi wodór zawracany na potrzeby procesu.

Ciekła zawiesina z separatora par od cieczy 30 wypływa przewodem 56 i dzieli się na dwa duże strumienie 58 i 60. Strumień 58 stanowi zawracaną zawieszinę zawierającą rozpuszczalnik, stały w normalnych warunkach rozpuszczony węgiel i katalityczną mineralną pozostałość. Część nie zawrócona tej zawiesiny przewodem 60 przechodzi do atmosferycznej kolumny frakcjonującej 36 celem oddzielenia znacznej części produktów procesu.

W kolumnie frakcjonującej 36 zawieszinowy produkt jest rozdestylowywany pod ciśnieniem atmosferycznym na frakcję górną — benzynę ciężką, odprowadzaną przewodem 62, frakcję średnią, odprowadzaną przewodem 64 i pozostałość odprowadzaną przewodem 66.

Strumień benzyny ciężkiej w przewodzie 63 stanowi wydajność netto benzyny ciężkiej z procesu.

Strumień pozostałości z dołu kolumny przewodem 66 przechodzi do próżniowej kolumny destylacyjnej 68. Temperaturę strumienia zasilającego układ frakcjonujący utrzymuje się na ogół na dostatecznie wysokim poziomie tak, że nie jest potrzebne wstępne podgrzewanie z wyjątkiem operacji przy uruchamianiu.

Mieszanina oleju opałowego z atmosferycznej kolumny z przewodu 64 i średniego destylatu z kolumny próżniowej odprowadzanego przewodem 70 tworzy większość oleju opałowego stanowiącego produkt procesu, który odprowadza się przewodem 72. Strumień w przewodzie 72 zawiera ciekły destylat 232—454°C, którego część można zawrócić przewodem 73 do zawiesiny wytwarzanej w mieszalniku 12 celem regulowania zawartości ciał stałych w zawieszinie zasilającej i regulowania stosunku węgiel — rozpuszczalnik. Zawrócony strumień 73 nadaje procesowi elastyczność, pozwalając na zmienność stosunku rozpuszczalnika do zawracanej zawiesiny tak, że stosunek ten nie ustala się w procesie przez przewagę strumienia z przewodu 58. Strumień ten też poprawia pompowalność zawiesiny. Część strumienia 72, która nie została zawrócona przewodem 73 stanowi wydajność netto ciekłego destylatu z procesu.

Odciek z dołu kolumny próżniowej, składający się z całości nie zawróconego stałego w normalnych warunkach rozpuszczonego węgla, nierozpuszczonego materiału organicznego i substancji mineralnych bez ciekłego destylatu i gazów węglowodorowych przechodzi przewodem 74 do strefy zgazowywania 76 przez częściowe utlenianie. Ilość ciał stałych w przewodzie 130 kompensuje ilość węgla zasilającego rozpuszczonego w procesie podwyższając łączną zawartość ciał stałych w aparacie do rozpuszczania 26 do poziomu ciał stałych w zasilającym mieszalniku 12.

Ponieważ generator 76 jest przystosowany do odbierania i przerobu strumienia zawiesiny węglowodorowej, pomiędzy kolumną próżniową 68 i generatorem 76 nie potrzebne są żadne etapy przekształcania węglowodorów takie jak koksownie, co spowo-

dawałoby rozkład zawiesiny i konieczność ponownego suspendowania wodą. Ilość wody potrzebna do wytworzenia zawiesiny koksu jest większa od ilości potrzebnej do generatora, w związku z czym efektywność generatora uległaby zmniejszeniu o ilość ciepła traconą na odpędzenie nadmiaru wody.

Tlen wolny od azotu dla generatora 76 wytwarza się w instalacji tlenowej 78 — doprowadza się go przewodem 80. Parę do generatora 76 doprowadza się przewodem 82. Cała mineralna zawartość węgla zasilającego doprowadzanego przewodem 10 jest eliminowana z procesu przewodem 84 jako neutralny żużel, ze spodu generatora 76.

W generatorze 76 wytwarza się gaz syntezowy, którego część przewodem 86 kieruje się do strefy przesunięcia równowagi reakcji w reaktorze 88 celem konwersji pary i CO do H_2 i CO_2 , po której następuje usunięcie kwaśnych H_2S i CO_2 w strefie 89. Oczyszczony wodór (o czystości 90—100%) spręża się do ciśnienia roboczego przy pomocy sprężarki 90 i przewodem 92 jako świeżo wytworzony wodór kieruje się do strefy wstępnego podgrzewania 22 i aparatu do rozpuszczania 26.

Ilość gazu syntezowego wytwarzanego w generatorze 76 może być wystarczająca do pokrycia całego zapotrzebowania procesu na wodór cząsteczkowy ale korzystnie jeśli starczy go, bez etapu metanowania, na pokrycie 5—100 procent całego zapotrzebowania procesu na ciepło i energię. W tym celu część gazu syntezowego, który nie wpłynął do strefy przesunięcia równowagi reakcji, przewodem 94 kieruje się do instalacji wydzielania kwaśnych gazów 96, w której oddziela się H_2S i CO_2 . Usunięcie H_2S umożliwia spełnienie przez gaz syntezowy wymagań stawianych paliwu przez normy, podczas gdy usunięcie CO_2 zwiększa ciepło spalania gazu syntezowego i pozwala na dokładną kontrolę ciepła w przypadku użytkowania tego paliwa.

Strumień oczyszczonego gazu syntezowego przewodem 98 kieruje się do kotła 100, który jest przystosowany do opalania gazem syntezowym. Woda dopływa przewodem 102 do kotła 100, w którym przekształca się w parę, która przewodem 104 odpływa jako nośnik energii procentowej, na przykład do napędzania pompy tłokowej 18. Oddzielny strumień gazu syntezowego z instalacji usuwania kwaśnych gazów 96 przechodzi przewodem 106 do wstępnego podgrzewacza 22, w którym służy jako paliwo. Gaz syntezowy może być podobnie użyty w innych punktach procesu, wymagających paliwa.

Jeśli gaz syntezowy nie pokrywa całości zapotrzebowania procesu na paliwo, brakujące paliwo i energia potrzebna w procesie może być uzupełniona innymi strumieniami nie ulepszanego paliwa, wytwarzanego bezpośrednio w strefie upłynniania. Jeśli jest bardziej opłacalne część lub całą energię dla procesu nie pochodzącą z gazu syntezowego można pokryć ze źródła zewnętrznego, nie pokazanego, takiego jak energia elektryczna.

Dalsza część gazu syntezowego może być przesłana przewodem 112 do reaktora 114, w którym przesuwa się równowagę reakcji celem zwiększenia stosunku wodoru do tlenu węgla z około 0,6 do około 3. Tę wzbogaconą w wodór mieszaninę przewodem 116 kieruje się do instalacji metanizowania 118 celem

przekształcenia w gaz opałowy, który przewodem 120 kieruje się do zmieszania z gazem opałowym z przewodu 46.

Jeśli proces ma osiągnąć wysoką efektywność cieplną, ilość gazu opałowego, licząc na wartość opałową, płynącą przewodem 120 wynosić będzie 40% lub mniej niż ilość gazu syntezowego użyta jako paliwo procesowe płynące przewodami 98 i 106. Część strumienia oczyszczonego gazu syntezowego przewodem 122 kieruje się do instalacji kriogenicznego oddzielania 124, w której oddziela się wodór od tlenu węgla. Zamiast instalacji kriogenicznej można zastosować instalację adsorpcyjną.

Strumień wzbogacony w wodór przewodem 126 może być skierowany do zmieszania ze strumieniem wytwarzanego wodoru w przewodzie 92, może być niezależnie kierowany do strefy upłynniania albo sprzedawany jako produkt procesu.

Strumień wzbogacony w tlenek węgla odprowadzany przewodem 128 może być mieszany z gazem syntezowym stosowanym jako paliwo procesowe z przewodu 98 lub z przewodu 106, albo może być sprzedawany albo stosowany niezależnie jako paliwo procesowe, albo może być użyty jako surowiec chemiczny.

Z rysunku fig. 7 wynika, że sekcja zgazowywania procesu jest wysoce zintegrowana z sekcją upłynniania.

Cały materiał zasilający sekcję zgazowywania (odciek z dołu kolumny próżniowej) przechodzi z sekcji upłynniania i całość lub większość gazowych produktów z sekcji zgazowywania jest zużywana w procesie zarówno jako reagent jak i paliwo.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób zintegrowanego upłynniania — zgazowania węgla obejmujący wprowadzanie wodoru i zawiesiny zasilającej strefę upłynniania, w której skład wchodzi surowiec węglowy zawierający substancje mineralne, zawrócony do obiegu upłynniony węgiel jako rozpuszczalnik, zawrócony do obiegu rozpuszczony węgiel stały w temperaturze pokojowej oraz zawróconą do obiegu mineralną pozostałość, do strefy upłynniania, gdzie następuje rozpuszczenie materiału węglowodorowego zawartego w mineralnej pozostałości i hydrokrakowanie tego materiału z wytworzeniem mieszaniny wypływającej ze strefy upłynniania zawierającej gazy węglowodorowe, rozpuszczony upłynniony węgiel, stały rozpuszczony węgiel i rozpuszczoną mineralną pozostałość i zwracanie do tej zawiesiny zasilającej strefę upłynniania części wymienionego upłynnionego węgla, stałego rozpuszczonego węgla i mineralnej pozostałości, **znamienny tym**, że strumień produktów opuszczających strefę upłynniania rozdziela się wyodrębniając składniki lotne, upłynniony węgiel, którego część jako rozpuszczalnik zawraca się do strefy formowania zawiesiny zasilającej strefę upłynniania oraz zawieszinę mineralnej pozostałości w rozpuszczonym węglu stałym w temperaturze pokojowej, którą rozdziela się na trzy strumienie, z których pierwszy zawraca się do etapu formowania zawiesiny zasilającej strefę upłynniania i łączy się z surowcem węglowym, drugi kieruje się do strefy zgazowania,

gdzie wytwarza się gaz syntezowy z którego otrzymuje się wodór w ilości pokrywającej zasadniczo całe zapotrzebowanie procesu na wodór, a trzeci stanowiący resztę, cyrkulujący w układzie, kieruje się bezpośrednio do strefy upłynniania.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w strefie upłynniania reagenty poddaje się kolejno wstępnemu podgrzewaniu oraz rozpuszczaniu, przy czym utrzymuje się w etapie rozpuszczania czas przebywania krótszy niż 1,4 godziny.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do strefy zgazowywania wprowadza się materiał węglowy w ilości wystarczającej do wytworzenia w tej strefie zgazowywania, gazu syntezowego w nadmiarze w stosunku do ilości wynikającej z zapotrzebowania procesu na wodór.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że wytwarza się nadmiar gazu syntezowego w ilości liczonej w sumarycznej wartości opałowej wynoszącej 5—100% łącznego zapotrzebowania na energię w prowadzonym sposobie liczonego w wartości opałowej i spala się tę dodatkową ilość gazu syntezowego jako paliwo w prowadzonym sposobie.

5. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że spala się w prowadzonym sposobie część wytworzonego nadmiaru gazu syntezowego, zawierającą co najmniej 60% molowych łącznej zawartości CO plus H_2 w nadmiarze gazu syntezowego przy czym przez spalenie tej części nadmiaru gazu syntezowego po-

krywa się 5—100% łącznego zapotrzebowania na energię w prowadzonym sposobie, liczonego w wartości opałowej.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że oddzielanie rozpuszczonego upłynnionego węgla i gazów węglowodorowych od stałego rozpuszczonego węgla i pozostałości mineralnej przeprowadza się w strefie destylacji próżniowej.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się zawieszinę zasilającą generator gazu, która zawiera zasadniczo całość węglowodorowego materiału zasilającego strefę zgazowywania.

8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że pozostałość mineralną odprowadza się ze strefy zgazowywania jako żużel.

9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w strefie zgazowywania utrzymuje się maksymalną temperaturę w zakresie 1204—1982°C.

10. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w strefie upłynniania wydajność koksu utrzymuje się poniżej 1% wagowego w stosunku do ilości węgla zasilającego.

11. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w gazie syntezowym utrzymuje się stosunek molowy H_2 do CO niższy niż 1.

12. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wzbogacenie części gazu syntezowego w wodór przeprowadza się w reaktorze do konwersji tlenku węgla z parą wodną.

FIG

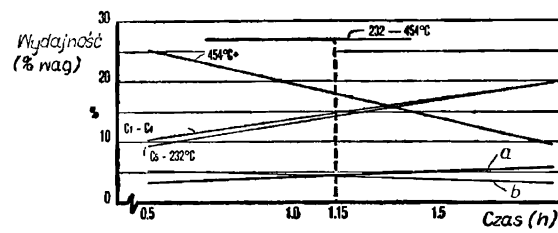


FIG 2

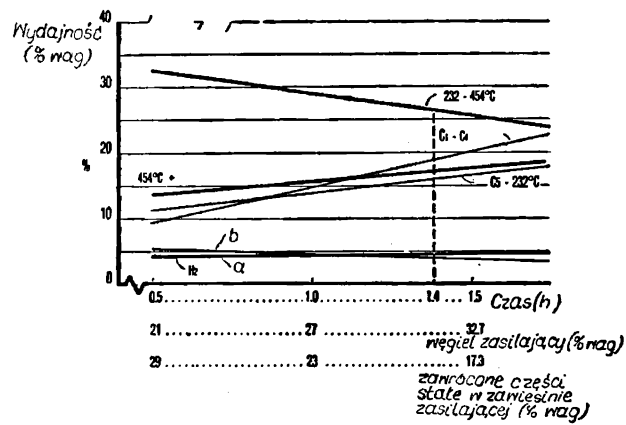


FIG 3

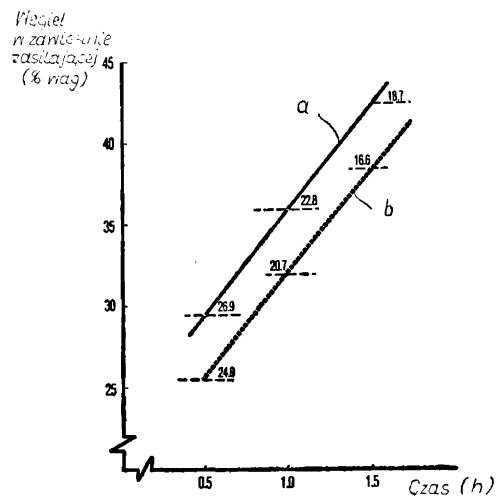


FIG 4

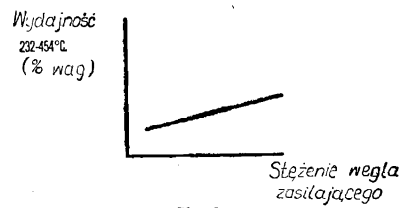


FIG 5

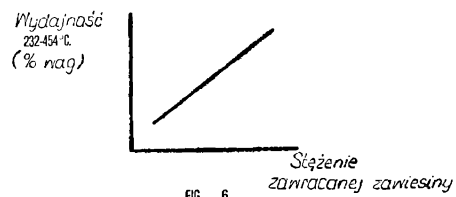


FIG 6

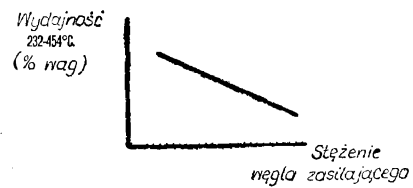


FIG 7

