



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

212242

(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C 10 G 1/00

(22) Přihlášeno 29 08 79
(21) (PV 5882-79)

(40) Zveřejněno 31 07 81

(45) Vydáno 15 10 84

(72) Autor vynálezu

GIANNETTI JOSEPH P., ALLISON PARK, SWIFT HAROLD, GIBSONIA,
PENNSYLVANIA (sp. st. a.)

(73) Majitel patentu

GULF RESEARCH & DEVELOPMENT COMPANY, PITTSBURG, PENNSYLVANIA
(Sp. st. a.)

(54) Způsob dvoustupňového hydrogenačního zpracování uhlí

Způsob dvoustupňového hydrogenačního zpracování uhlí, s výhodou antracitu, bituminózního a subbituminózního uhlí a lignitu, přičemž obsah popela je hmotnostně 1 až 30 %, v přítomnosti rozpouštědla, které je donorem vodíku, při kterém se suspenze obsahující uhlí a rozpouštědlo hydrogenuje v první zóně v nepřítomnosti katalyzátoru při teplotě 343 až 510 °C, za tlaku 3 447 až 34 470 kPa, za hmotnostního poměru rozpouštědlo/uhlí 0,5/1 až 10/1, za hmotnostního poměru vodík/uhlí 0,01/1 až 0,30/1, při použití vodíku o čistotě 85 až 100 % molových a při prodlevě 0,1 až 5,0 hodin, vzniklá suspenze uhlí v rozpouštědle jako meziprodukt se odpopeluje a získaný roztok uhlí v rozpouštědle se katalyticky hydrogenuje ve druhé hydrogenační zóně za teploty 260 až 538 °C, za tlaku 3 447 až 68 940 kPa, při hodinové prostorové rychlosti kapaliny 0,3 až 10 objemových dílů násady na objem katalyzátoru za hodinu a za rychlosti toku vodíku 25 až 190 kmol vodíku na m³ násady, vzniklý tekutý produkt se za tlaku okolí rozdělí na první kapalnou frakci o teplotě varu 100 až 375 °C, na druhou kapalnou frakci o teplotě varu vyšší, než má první kapalná frakce, a to 200 až 525 °C a na pevný a/nebo polopevný materiál a alespoň část druhé kapalné frakce se recykluje do první hydrogenační zóny.

Výhodou způsobu je snížení spotřeby vodíku ve srovnání se známými způsoby, tedy snížení nákladů.

Vynález se týká způsobu dvoustupňového hydrogenačního zpracování uhlí. Uhlí jako zdroj energie se věnuje stálá pozornost. Jelikož zásoby uhlí stále ještě představují největší zdroj energie pro světové hospodářství, věnuje se mnoho pozornosti nalezení a vývoji procesu pro přeměnu uhlí fyzikálními a chemickými postupy na hodnotnější palivo než je samotné uhlí, na produkt, který má zlepšené fyzikální a/nebo chemické vlastnosti. Tak se snahy zaměřují například ke snižování obsahu popele, síry a dusíku v uhlí a/nebo na získání kapalného produktu z uhlí.

Pokusy vyvinout efektivní proces zpracování uhlí na tekutý produkt narážejí na potíže začleňování vodíku. Vodík je kromě toho nákladný a při ztekucování uhlí se ho spotřebovává velké množství. Kromě toho při zpracování uhlí - jak obsahujícího popel, tak odpopelovaného - katalyzátor rychle stárne a ztrácí svoji účinnost pro nadměrné koksování a/nebo ucpávání. Kromě toho v případech, kdy lze získat pevný a/nebo polopevný materiál při teplotě místnosti, není možno takový produkt snadno mísit s kapalinou pro další použití, produkt se proto zpravidla spaluje jako pevné palivo.

V popisu vynálezu k USA patentu č. 3 932 266 je popsán způsob zvýšení účinnosti hydrogenace uhlí ve dvou stupních, přičemž se mezi oběma stupni odděluje popel za vzniku syntetické suroviny. Syntetická surovina se vyrábí z uhlí v přítomnosti rozpouštědla a katalyzátoru pro hydrogenaci a ztekucování. Kapalný produkt obsahuje nerozpustný podíl z počáteční hydrogenace, zbavuje se popele za použití kapalného aktivátoru a v podstatě popele prosté ztekucené uhlí se pak podrobuje druhé hydrogenaci v přítomnosti katalyzátoru, přičemž se aduje dostatečné množství vodíku ke vzniku syntetického surového paliva.

Na rozdíl od způsobu podle vynálezu se při způsobu podle shora uvedeného amerického patentu spotřebovává větší množství vodíku, nepoužívá se rozpouštědla, které je donorem vodíku, při počáteční hydrogenaci a při počáteční hydrogenaci dochází k rychlému stárnutí katalyzátoru.

Tyto nedostatky odstraňuje způsob podle vynálezu. Vynález se týká způsobu dvoustupňového hydrogenačního ztekucování uhlí, s výhodou antracitu, bituminozního a subbituminozního uhlí a lignitu, přičemž obsah popele je hmotnostně 1 až 30 %, v přítomnosti rozpouštědla, který je charakterizován tím, že se suspenze, obsahující uhlí a rozpouštědlo, hydrogenuje v první zóně v nepřítomnosti katalyzátoru při teplotě 343 až 510 °C, za tlaku 3 447 až 34 470 kPa, za hmotnostního poměru rozpouštědlo/uhlí 0,5/1 až 10/1, za hmotnostního poměru vodík/uhlí 0,01/1 až 0,30/1, při použití vodíku o čistotě 85 až 100 % molových a při prodlevě 0,1 až 5,0 hodin, vzniklá suspenze uhlí v rozpouštědle jako meziprodukt se odpopeluje a získaný roztok uhlí v rozpouštědle se katalyticky hydrogenuje ve druhé hydrogenační zóně za teploty 260 až 538 °C, za tlaku 3 447 až 68 940 kPa, při hodinové prostorové rychlosti kapaliny 0,3 až 10 objemových dílů násady na objem katalyzátoru za hodinu a za rychlosti toku vodíku 25 až 190 kmol vodíku na m³ násady, vzniklý tekutý produkt se za tlaku okolí rozdělí na první kapalnou frakci o teplotě varu 100 až 375 °C a na druhou kapalnou frakci o teplotě varu vyšší, než má první kapalná frakce, a to 200 až 525 °C a na pevný a/nebo polopevný materiál a alespoň část druhé kapalně frakce se recykluje do první hydrogenační zóny.

Výhodou způsobu je snížení spotřeby vodíku ve srovnání se způsoby známými ze stavu techniky, tedy snížení nákladů. Další výhodou je zpomalení rychlosti stárnutí katalyzátoru, takže se reakce může provádět po delší dobu, aniž by bylo zapotřebí katalyzátor regenerovat. Získaný produkt se může spalovat jako v podstatě popele prosté palivo, mající snížený obsah síry a dusíku a kyslíku, nebo se může mísit s kapalnými palivy, aby byl čerpatelný a měl žádané složení.

Použité uhlí může mít toto složení ve stavu prostém vlhkosti:

T a b u l k a 1

Složení uhlí

	Obecný obor % hmotnostní	Výhodný obor % hmotnostní
Uhlík	45 až 94	60,5 až 92
Vodík	2,5 až 7,0	4,0 až 6,0
Kyslík	2,0 až 45	3,0 až 25
Dusík	0,25 až 2,5	0,75 až 2,5
Síra	0,3 až 10	0,5 až 6,0

Obsah uhlíku a vodíku v uhlí je tvořen především benzenovými sloučeninami, aromatickými sloučeninami, heterocyklickými sloučeninami atd. Kyslík a dusík jsou přítomny především ve formě chemických sloučenin aromatického charakteru. Síra je obsažena ve formě chemických sloučenin aromatického charakteru a část síry je spolu s anorganickými prvky vázána na aromatické sloučeniny, například spolu s železem a vápníkem.

Kromě toho zpracovávané uhlí shora uvedeného složení může také obsahovat pevné, především anorganické sloučeniny, které nejsou převeditelné na produkt podle vynálezu, které se označují jako tzv. popel a jsou tvořeny především sloučeninami křemíku, hliníku, železa a vápníku a malým množstvím sloučenin hořčíku, titanu, sodíku a draslíku. Obsah popela ve zpracovávaném uhlí je menší než 50 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost uhlí prostého vlhkosti, obecně je však toto množství asi 0,1 až asi 30 % hmotnostních, s výhodou 0,5 až 20 % hmotnostních.

Antracit, bituminozní a subbituminozní uhlí, lignitové materiály a jiné typy uhlí uváděné v normě ASTM D-388 se uvádějí jako uhlí, které se může zpracovávat způsobem podle vynálezu za vzniku zhodnoceného produktu. Uhlí se před zpracováním způsobem podle vynálezu s výhodou drtí ve vhodných drticích strojích. Drcené uhlí se dále rozpouští a/nebo suspenduje za použití vhodného rozpouštědla.

Jako rozpouštědla je možno užít jakékoliv kapalně sloučeniny nebo směsí takových sloučenin, které obsahují donor vodíku. Přednost se však dává kapalným aromatickým uhlovodíkům. Donorem vodíku je míněna taková sloučenina, která může za reakčních podmínek adovat vodík a také ho uvolňovat. Rozpouštědlem obzvláště vhodným pro začátek procesu je antracenový olej, definovaný jako frakce uhelného dehtu vroucí při teplotě nad 270 °C, skládající se z antracenu, fenantrenu, chrysenu, karbazolu a jiných uhlovodíkových olejů. Jako rozpouštědel k zahájení procesu se může použít také jiných rozpouštědel. Příkladem těchto rozpouštědel jsou polynukleární aromatické uhlovodíky jako naftalen a chrysen a jejich hydrogenované produkty, jako je tetralin (tetrahydronaftalen), dekalín atd. nebo jedna nebo několik shora uvedených sloučenin ve směsi s fenolickými sloučeninami, jako je fenol nebo kresol.

Volba specifického rozpouštědla při zahajování procesu nemá rozhodující význam, neboť kapalná frakce, která se získá při ukončení konverzního procesu podle vynálezu, má funkci provozního rozpouštědla za rovnovážných podmínek. Kapalná frakce, které se používá a která se vytváří v průběhu procesu, tzv. druhá kapalná frakce se vytváří v množství, které je více než dostatečné k náhradě jakéhokoliv rozpouštědla, které se převádí na jiné produkty nebo které se v průběhu procesu ztrácí.

Proto se druhá kapalná frakce, vytvářející se v průběhu způsobu podle vynálezu, s výhodou recykluje do první hydrogenační zóny způsobu podle vynálezu. Při výhodném způsobu provedení se může postupovat tak, že se vrací veškerá tzv. druhá kapalná frakce, přičemž její množství je uspokojivé se zřetelem na potřebu rozpouštědla v první hydrogenační zóně. Připomíná se, že při postupování procesu se zpočátku použité rozpouštědlo postupně zředuje

druhou kapalnou frakcí tak dlouho, až je původně použité rozpouštědlo od druhé kapalně frakce již nerozeznatelné. Při polokontinuálním provádění procesu se může jako rozpouštědla pro začínání každé nové periody použít produktu získaného při předchozí operaci.

Suspenze, skládající se z uhlí a z rozpouštědla, které je donorem vodíku, se v přítomnosti vodíku hydrogenuje v nepřítomnosti katalyzátoru v první hydrogenační zóně. Podmínky hydrogenace v nepřítomnosti katalyzátoru jsou uvedeny v tabulce 2.

T a b u l k a 2

Podmínky hydrogenace v nepřítomnosti katalyzátoru

	Obecný obor			Výhodný obor		
Teplota, °C	343	až	510	399	až	482
Tlak, kPa	3 447	až	34 470	6 894	až	13 888
Hmotnostní poměr rozpouštědlo/uhlí	0,5/1	až	10/1	1/1	až	4/1
Hmotnostní poměr vodík/uhelná vsázka	0,01/1	až	0,30/1	0,05/1	až	0,10/1
Čistota vodíku						
% molové	85	až	100	95	až	97
Prodleva, hodiny	0,1	až	5,0	0,5	až	2,0

Tak zvaná nepřítomnost katalyzátoru značí, že se do směsi nepřidává žádný katalyzátor v první hydrogenační zóně; je však známo, že samotný popel v uhlí má určité katalytické vlastnosti. Přesné volené podmínky hydrogenace závisí například na zpracovávaném uhlí, na stupni požadované hydrogenace a na podobných faktorech. Ekonomicky je žádoucí pracovat co možná za nejnižší teploty za dosahování požadovaných výsledků. Nezareagovaný vodík se může popřípadě shromažďovat a recyklovat.

Hydrogenací suspenze uhlí v rozpouštědle za nepřítomnosti katalyzátoru se získá jako meziprodukt suspenze uhlí v rozpouštědle tohoto složení:

T a b u l k a 3

Analýza uspenze uhlí v rozpouštědle jako meziproduktu

	Obecný obor		Výhodný obor	
Specifická hmotnost při 15,6 °C	1,0	až 1,25	1,1	až 1,2
Kinematická viskozita při 98,9 °C	20	až 30	22	až 26
Hustota při 15,6 °C	1,0	až 1,3	1,1	až 1,2
Popel	2,0	až 8,0	4,0	až 5,0
Podíly nerozpustné v pyridinu	5,0	až 8,0	6,0	až 7,0

Destilace podle ASTM D-1160

Procenta hmotn.		Teplota °C za tlaku 0,1 MPa
Obecný obor	Výhodný obor	
2,0 až 7,0	4,5 až 5,5	270
7,0 až 15,0	9,5 až 10,5	285
15,0 až 25,0	19,5 až 20,5	297
25,0 až 35,0	29,5 až 30,5	317
35,0 až 45,0	39,5 až 40,5	341
45,0 až 55,0	49,5 až 50,5	368

K získání všech ostatních destilací získatelných produktů dochází při teplotě 400 až 550 °C, s výhodou při teplotě 450 až 510 °C.

Hydrogenace v prvním stupni není dostatečná k převedení uhlí na kapalinu v nepřítomnosti rozpouštědla, to znamená, že po oddělení rozpouštědla od produktu na konci hydrogenace v nepřítomnosti katalyzátoru se při teplotě a tlaku okolí získá směs odpopelovaného uhlí a popele.

Popel a/nebo jiné nerozpustné podíly se mohou oddělit od suspenze uhlí v rozpouštědla jako meziprojektu jakýmkoliv způsobem známým ze stavu techniky pro přípravu roztoku uhlí v rozpouštědle, shora definovaného, který je v podstatě prostý nerozpustných podílů a/nebo popele.

Jako vhodné způsoby pro odstranění popele se příkladně uvádějí filtrace, promytí filtru rozpouštědlem, oddělování a odstřeďování. Výhodným způsobem odpopelování při způsobu podle vynálezu je filtrace. Roztok uhlí v rozpouštědle vzniklý odpopelováním má v podstatě stejné složení jako meziprojekt uhlí v rozpouštědle, jehož složení je uvedeno v tabulce 3, s výjimkou popele, který se odstraní. Při jednom provedení způsobu podle vynálezu se veškerý popel získaný při odpopelování vrací do první hydrogenační zóny k podpoře vázání vodíku.

Roztok uhlí v rozpouštědle, získaný odpopelováním, se katalyticky hydrogenuje ve druhé hydrogenační zóně. Podmínky katalytické hydrogenace jsou uvedeny v tabulce 4.

T a b u l k a 4

Podmínky katalytické hydrogenace

	Obecný obor		Výhodný obor	
Teplota, °C	260	až 538	399	až 454
Tlak, kPa	3 447	až 68 940	6 894	až 27 576
Hodinová prostorová rychlost kapaliny objem násady/objem katalyzátoru/hodina	0,3	až 10	1,0	až 4
Rychlost toku vodíku kmol vodíku/m ³ násady	25	až 190	60	až 90

Může se použít jakéhokoliv katalyzátoru vhodného pro hydrogenaci uhlí, například katalyzátoru popsaného a chráněného v USA patentu č. 3 840 473. Výhodný katalyzátor obsahuje hydrogenační složky volené ze souboru zahrnujícího kovy VI a VIII skupiny, jejich oxidy a sulfidy, nesené na nosiči jiném než zeolitové povahy, přičemž je katalyzátor promotován kovy ze skupiny IVB.

Hydrogenační složka katalyzátoru může obsahovat jeden kov, jeho oxid nebo sulfid nebo kombinaci kovů, jejich oxidů nebo sulfidů ze VI nebo VIII skupiny. Přednost se dává směsi složek ze VI a VIII skupiny a obzvláště je výhodné používat takových složek v atomovém poměru kovu VIII skupiny ke kovu VI skupiny alespoň 1:0,3, s výhodou alespoň 1:0,5, a alespoň 1:1,0. Obecně se takových katalyzátorů nepoužívá v poměru kovu VIII skupiny ke kovům VI skupiny v atomovém poměru nad 1:5, s výhodou v atomovém poměru menším než 1:3,5 a zvláště v atomovém poměru menším než 1:2,5. Zjistilo se, že zvláště výhodný katalyzátor obsahuje kovy VIII skupiny a kovy VI skupiny v atomovém poměru menším než 1:1,75.

Katalyzátory mají celkový obsah kovů VI plus VIII skupiny alespoň 5 % hmotnostních, vztaheno na celkovou hmotnost katalyzátoru, a zvláště alespoň 10 % hmotnostních. Jako obecné pravidlo se uvádí, že se nepoužívá katalyzátorů obsahujících více než 50 % hmotnostních kovů a zpravidla se celkové množství kovu VI a VIII skupiny omezuje na menší množství než 30 % hmotnostních.

Výhodné katalyzátory pro způsob podle vynálezu mohou obsahovat směsi kovů skupiny železa a kovů VI skupiny, jako molybden a wolfram. Ze skupiny kovů železa se dává přednost použití kobaltu a niklu, přičemž je obzvláště výhodný nikl, a z kovů VI skupiny se dává přednost použití molybdenu. Jako příklady zvláště vhodných katalyzátorů pro použití při způsobu podle vynálezu se uvádějí směsi kovů jako niklu s molybdenem, kobaltu s molybdenem, niklu s wolframem a niklu, kobaltu a molybdenu.

Nejvýhodnější obsahuje použitý katalyzátor kov IVB skupiny, jako titan, zirkon nebo hafnium. Při způsobu podle vynálezu se tedy používá katalyzátorů obsahujících alespoň 1 % hmotnostní kovu IVB skupiny, vztaheno na celkovou hmotnost katalyzátoru, a s výhodou obsahujících alespoň 2,5 % hmotnostních tohoto promotoru. Jakkoliv se nejeví žádná horní hranice pro maximální množství kovu skupiny IVB, nezdá se, že by mělo nějaké výhody použití tohoto kovu v množství větším než 10 % hmotnostních kovu, vztaheno na celkovou hmotnost katalyzátoru. S výhodou se používá katalyzátorů obsahujících méně než 8 % hmotnostních kovu skupiny IVB. Ze skupiny kovů skupiny IVB, z titanu, zirkonu a hafnia se dává přednost použití titanu a zirkonu, přičemž se dává přednost zvláště použití titanu.

Použitým nosičem pro katalyzátor může být jakýkoliv žáruvzdorný oxid kromě zeolitické povahy, mající povrch nad $5 \text{ m}^2/\text{g}$, jako je oxid hlinitý, hlinitokřemičitan, silikagel, kysele loužené borosilikátové sklo a spinely, například magnesiumaluminát, magnesiumoxid, aluminiumfosfát-oxid hlinitý atd. S výhodou se však jako nosiče používá oxidu hlinitého.

Katalyzátor může mít různý tvar a rozměry. Mohou to být výtlačky o 0,79 mm, 6,35 mm tablety nebo 12,7 mm hvězdičky nebo prstence. Tvar katalyzátoru není však předmětem tohoto vynálezu a pro způsob podle vynálezu se může vždy použít nejvhodnějšího tvaru a nejvhodnější velikosti katalyzátoru.

Roztok uhlí v rozpouštědle se podle vynálezu zpravidla zpracovává tak dlouho, až aktivita katalyzátoru výrazně klesne v důsledku usazení popele a/nebo koku nebo jiného uhlíkatého materiálu na katalyzátoru. Při způsobu podle vynálezu se reakce může provádět po delší dobu, aniž by bylo zapotřebí katalyzátor regenerovat.

Jakmile je regenerace katalyzátoru nutná, může se provádět spalováním, to znamená působením plynu obsahujícího kyslík, např. vzduchu, při zvýšené teplotě, zpravidla při teplotě okolo 482°C , nebo jakýmkoliv jiným způsobem obecně používaným pro regeneraci hydrogenačních katalyzátorů. Způsob, jak se hydrogenační katalyzátor regeneruje, není předmětem tohoto vynálezu.

Katalytickou hydrogenací se získá produkt, který se může rozdělovat jakýmkoliv způsobem, známým ze stavu techniky, zvláště destilací za tlaku okolí na

a) první kapalnou frakci o teplotě varu asi 100 až asi 375 °C, s výhodou asi 150 až asi 325 °C, na

b) druhou kapalnou frakci o teplotě varu vyšší, než má první kapalná frakce, a to 200 až asi 525 °C, s výhodou asi 250 až asi 475 °C a na

c) pevný a/nebo polopevný materiál.

Analýza první kapalné frakce je uvedena v následující tabulce 5.

T a b u l k a 5

Analýza první kapalné frakce

	Obecný obor % hmotnostní	Výhodný obor % hmotnostní
Uhlík	87,0 až 93,0	88,0 až 91,0
Vodík	7,0 až 12,0	8,5 až 11,0
Dusík	0,0 až 2,0	0,1 až 0,7
Kyslík	0,0 až 2,0	0,1 až 0,7
Síra	0,0 až 0,5	0,0 až 0,3

První kapalná frakce se případně může recyklovat pro použití v odpopelovacím stupni.

Analýza druhé kapalné frakce je uvedena v následující tabulce 6.

T a b u l k a 6

Analýza druhé kapalné frakce

	Obecný obor % hmotnostní	Výhodný obor % hmotnostní
Uhlík	87,0 až 93,0	89,0 až 92,5
Vodík	6,5 až 10,5	7,5 až 9,5
Dusík	0,0 až 2,0	0,1 až 0,7
Kyslík	0,0 až 2,0	0,1 až 0,7
Síra	0,0 až 0,5	0,0 až 0,3

Analýza pevného a/nebo polopevného materiálu je uvedena v následující tabulce 7.

T a b u l k a 7

Analýza pevného a/nebo polopevného materiálu

	Obecný obor % hmotnostní	Výhodný obor % hmotnostní
Uhlík	87,0 až 93,0	88,0 až 92,0
Vodík	5,5 až 9,5	6,5 až 8,0
Dusík	0,3 až 3,0	0,8 až 2,0
Kyslík	0,0 až 1,5	0,1 až 1,0
Síra	0,0 až 0,5	0,0 až 0,2

Pevný a/nebo polopevný materiál se může mísit a/nebo upravovat, aby byl čerpatelný nebo k získání paliva žádaného složení. Například se může pevný materiál spalovat jako v podstatě popela prosté palivo, mající snížený obsah síry, kyslíku a dusíku. Kromě toho se může pevný materiál zlepšovat. Alespoň část druhé kapalně frakce se recykluje do první hydrogenační zóny.

Způsob podle vynálezu objasňují následující příklady.

Aktivita a stárnutí katalyzátoru se udávají ve °API pro daný počet zkoušek za hodinu. °API je míra katalytické aktivity a měří se hydrometrickým způsobem podle ASTM D-287, přičemž se stanovuje přijaté množství vodíku za dané reakce. Například číslo °API 0, +3 a +9 (od -3 °API pro násadu) dokládají spotřebu vodíku 2,6, 5,3 a 12 kmol vodíku/m³ násady. Změny postupných odečtů °API v průběhu zkoušky ukazují rozsah stárnutí katalyzátoru. Měření °API se provádějí při 71 °C/16 °C ve srovnání s běžnějšími odečty při 16 °C/16 °C, k doložení, že produkt má spíše pozitivní než negativní hodnoty °API.

Katalyzátory používané v experimentální části se připravují běžnými způsoby. Způsoby přípravy katalyzátorů nejsou předmětem tohoto vynálezu.

P ř í k l a d 1

Příprava suspenze uhlí v rozpouštědle jako meziprojektu

Suspenze uhlí v rozpouštědle jako meziprojekt se připravuje způsobem popsaným v popisu vynálezu z USA patentu č. 3 341 447. Při pokusech se používá uhlí ze sloje Pittsburgh and Midway Coal Company Colonial Mine. Toto uhlí má následující složení uvedené v tabulce 8.

T a b u l k a 8

Složení uhlí obsahujícího popel prostého vlhkosti

	% hmotnostní
Uhlík	71,8
Vodík	5,0
Dusík	1,3
Kyslík	7,9
Síra	3,7
Popel	10,3

Provádějí se dvě zvláštní zkoušky, při kterých se popel obsahující uhlí rozpouští za podmínek hydrogenace za nepřítomnosti katalyzátoru v rozpouštědle, v podstatě popsaném v tabulce 6 jako tzv. druhá kapalně frakce, získaném z předešlé extrakce, podle vynálezu za podmínek uvedených v tabulce 9.

T a b u l k a 9

Podmínky hydrogenace v nepřítomnosti katalyzátoru

Zkouška číslo	1	2
Teplota, °C	450	460
Tlak, kPa	10 755	10 190
Hmotnostní poměr rozpouštědlo/uhlí	2,14/1	1,67/1
Hmotnostní poměr vodík/uhlí	0,08/1	0,08/1
Prodleva, hodiny	1	1

P ř í k l a d 2

Odpopelování suspenze uhlí v rozpouštědle jako meziproduktu

Popel a/nebo jiné nerozpustné podíly se oddělí z meziproduktu, kterým je suspenze uhlí v rozpouštědle při zkoušce číslo 1 a 2 podle příkladu 1 filtrací za podmínek uvedených v tabulce 10 za vzniku roztoku uhlí v rozpouštědle. Složení roztoku uhlí v rozpouštědle je uvedeno v tabulce 11.

T a b u l k a 10

Filtrací podmínky

Zkouška číslo	3 produkt zkoušky 1	4 produkt zkoušky 2
Teplota filtru, °C	229	254
Tlak na filtru, kPa	1 206	1 861
Pokles tlaku, kPa	207	207
Posun nože, mm/min	0,254	0,431
Rychlost bubnu min/počet otáček	1,0 až 1,5	0,56
Základní povlak	Fibra F10-11C a Celit 545	Fibra F10-11C a Celit 543
Předběžný povlak	Celit 535	Dicalit

T a b u l k a 11

Analýza roztoku uhlí v rozpouštědle

Zkouška číslo	5	6
	Produkt ze zkoušky 3 % hmotnostní	Produkt ze zkoušky 4 % hmotnostní
Uhlík	89,3	89,3
Vodík	6,3	6,3
Dusík	1,2	1,2
Kyslík	2,5	2,5
Síra	0,7	0,7
Popel	0,04	0,04
°API při 71 °C/16 °C	-3,0	-5,0

Z tabulky 11 je zřejmé, že složení produktu podle obou zkoušek je v podstatě stejné v důsledku podobných podmínek jak při hydrogenaci v nepřítomnosti katalyzátoru, tak při filtraci.

P ř í k l a d 3

Oddělování na dvě kapalně frakce a na pevnou frakci před katalytickou hydrogenací

Roztok uhlí v rozpouštědle ze zkoušky 3 se destiluje k dělení na dvě kapalně frakce a na pevnou frakci před katalytickou hydrogenací pro srovnání se stejnou destilací po katalytické hydrogenaci podle vynálezu. První kapalná frakce má teplotu varu 191 až 288 °C za tlaku okolí. Druhá kapalná frakce má teplotu varu 288 až 454 °C za tlaku okolí. Zbytkem destilace je pevný a/nebo polopevný materiál. Elementární analýza dvou kapalných frakcí a pevného a/nebo polopevného materiálu je v tabulce 12. Může se získat malé množství materiálu, okolo 0 až asi 5 % hmotnostních, zpravidla menší množství než 3 % hmotnostní, o teplotě varu 191 °C. Množství takového podílu o teplotě varu 191 °C závisí na provozních podmínkách.

T a b u l k a 12

Složení kapalných a pevných frakcí (% hmotnostní)

První kapalná frakce (191 až 288 °C)	Uhlík	87,6 %
	Vodík	8,0 %
	Dusík	0,7 %
	Kyslík	3,4 %
	Síra	0,3 %
Druhá kapalná frakce (288 až 454 °C)	Uhlík	90,1 %
	Vodík	6,5 %
	Dusík	0,7 %
	Kyslík	1,7 %
	Síra	1,0 %
Pevný materiál	Uhlík	87,8 %
	Vodík	5,6 %
	Dusík	2,0 %
	Kyslík	4,1 %
	Síra	0,8 %

P ř í k l a d 4

Katalytická hydrogenace roztoku uhlí v rozpouštědle

Provádějí se tři zkoušky katalytické hydrogenace roztoku uhlí v rozpouštědle ze zkoušek 3 a 4 vedením těchto roztoků specifickými katalyzátory za specifických reakčních podmínek uvedených v tabulce 13.

Výsledky katalytické hydrogenace jsou uvedeny v tabulce 13. Všechny zkoušky vykazují zvýšené množství přijímání vodíku, jak ukazují vyšší hodnoty $^{\circ}\text{API}$ ve srovnání s hodnotami $^{\circ}\text{API}$ uvedenými v tabulce 11. Pro lepší výsledky s katalyzátorem obsahujícím nikl, titan a molybden ve srovnání s katalyzátorem obsahujícím nikl, kobalt a molybden je katalyzátor obsahující nikl, titan a molybden výhodnější, jakkoliv oba tyto katalyzátory jsou při způsobu podle vynálezu přijatelné.

T a b u l k a 13

Složení katalyzátoru a reakční podmínky

Zkouška číslo	Katalyzátor ¹ % hmotnostní	Produkt zaváděný ze zkoušky	Tlak kPa	Hodinová prosto- rová rychlost ml zaváděné su- roviny/ml kataly- zátoru/hodina	Rychlost toku vodí- ku kmol H_2/m^3 suroviny	Teplota $^{\circ}\text{C}$
5	0,5 % niklu 1,0 % kobaltu 8,0 % molybdenu	4	13,788	2,0	75,2	427
6	3,0 % niklu 5,0 % titanu 8,0 % molybdenu	4	13,788	2,0	75,2	427
7	3,0 % niklu 5,0 % titanu 8,0 % molybdenu	3	20,682	2,0	75,2	427

¹ - Kov se ukládá na oxid hlinitý s povrchem $185 \text{ m}^2/\text{g}$, o průměru pórů $18,8 \mu\text{m}$ a o objemu pórů $0,66 \text{ ml/g}$.

P ř í k l a d 5

Dělení na první kapalnou frakci, na druhou kapalnou frakci a na pevný materiál po katalytické hydrogenaci

Produkt ze zkoušky 7 se rozděluje destilací po katalytické hydrogenaci na

- a) první kapalnou frakci o teplotě varu 191 až $288 \text{ }^{\circ}\text{C}$, na
- b) druhou kapalnou frakci o teplotě varu 288 až $386 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a na
- c) pevný a/nebo polopevný materiál.

Složení všech těchto produktů je uvedeno v následující tabulce 14. Může se také získat malé množství materiálu, asi 0 až 5 % hmotnostních, zpravidla méně než asi 3 % hmotnostní, o teplotě varu nižší než 191 °C. Množství takového materiálu o teplotě varu nižší než 191 °C závisí vždy na provozních podmínkách.

T a b u l k a 14

Složení kapalných frakcí a pevného a/nebo polopevného materiálu

		% hmotnostní
První kapalná frakce (191 až 288 °C)	Uhlík	89,3
	Vodík	10,0
	Dusík	0,3
	Kyslík	0,4
	Síra	méně než 0,04
Druhá kapalná frakce (288 až 386 °C)	Uhlík	90,7
	Vodík	8,5
	Dusík	0,4
	Kyslík	0,4
	Síra	0,05
Pevný a/nebo polopevný materiál	Uhlík	90,0
	Vodík	7,1
	Dusík	1,2
	Kyslík	0,3
	Síra	0,1

Z porovnání těchto hodnot s hodnotami z tabulky 12 vyplývá, že se včlenění velké množství vodíku, přičemž se obsah dusíku, kyslíku a síry ve všech frakcích značně snižuje. Proto má recyklovaná frakce, to je druhá kapalná frakce, značně vyšší kvalitu a je vhodnější pro použití v první hydrogenační zóně, kde probíhá hydrogenace v nepřítomnosti katalyzátoru. Nejdůležitější je však, že pevný materiál ze zkoušky 7 podle tabulky 14 je mnohem vhodnější pro použití jako pevné palivo pro spalování nebo ve směsi s jinými frakcemi.

P ř í k l a d 6

Katalyzátor obsahující nikl, kobalt a molybden

Z posouzení obsahu kovů obou katalyzátorů na molární bázi vyplývá, že katalyzátor na bázi niklu, titanu a molybdenu má vyšší obsah kovu.

Pro porovnání, že katalyzátor na bázi niklu, kobaltu a molybdenu se stejným obsahem kovu jako katalyzátor na bázi niklu, titanu a molybdenu nestárne stejně jako katalyzátor na bázi niklu, titanu a molybdenu, se připraví katalyzátor obsahující 3,0 % hmotnostních niklu, 6,0 % hmotnostních kobaltu a 8,0 % hmotnostních molybdenu. Tento katalyzátor, jakož také katalyzátor obsahující 0,5 % hmotnostních niklu, 1,0 % hmotnostních kobaltu a 8,0 % hmotnostních molybdenu, se porovnává za ekvivalentních podmínek.

Nemá tedy obsah kovu v katalyzátoru na bázi niklu, kobaltu a molybdenu ve studovaném rozmezí žádný vliv na stárnutí katalyzátoru.

P ř í k l a d 7

Účinnost katalyzátoru na bázi niklu a wolframu na oxidu hlinitém

Zatímco shora uvedené hodnoty se týkají použití katalyzátorů na bázi niklu, kobaltu a molybdenu a na bázi niklu, titanu a molybdenu na oxidu hlinitém, jsou použitelné také jiné katalyzátory, obsahující odlišné směsi kovů. Při způsobu podle vynálezu se také může použít katalyzátoru, který obsahuje 6,0 % hmotnostních niklu a 19,0 % hmotnostních wolframu na oxidu hlinitém. Výsledky získané za použití tohoto katalyzátoru a stejné násady a podmínky zpracování jsou uvedeny v tabulce 15.

T a b u l k a 15

Použití katalyzátoru na bázi niklu a wolframu na oxidu hlinitém

Doba zkoušky hodiny	°API - 71 °C/16 °C
16	7,0
31	6,4
47	7,3
63	7,0
93	7,0

Tento katalyzátor ukazuje vzrůst vázání vodíku, jak vyplývá ze vzrůstu °API od -3 pro násadu na 7 pro produkt. Jakkoliv katalyzátor na bázi niklu a wolframu nestárne, nemá tak vysokou aktivitu jako katalyzátor na bázi niklu, kobaltu a molybdenu nebo na bázi niklu, titanu a molybdenu.

Kromě postupů uvedených v příkladech jsou přirozeně možné různé variace způsobu podle vynálezu, který je omezen pouze připojenými nároky.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob dvoustupňového hydrogenačního zpracování uhlí, s výhodou antracitu, bituminózního a subbituminózního uhlí a lignitu, přičemž obsah popela je hmotnostně 1 až 30 %, v přítomnosti rozpouštědla, které je donorem vodíku, vyznačený tím, že se suspenze obsahující uhlí a rozpouštědlo hydrogenuje v první zóně v nepřítomnosti katalyzátoru při teplotě 343 až 510 °C, za tlaku 3 447 až 34 470 kPa, za hmotnostního poměru rozpouštědlo/uhlí 0,5/1 až 10/1, za hmotnostního poměru vodík/uhlí 0,01/1 až 0,30/1, při použití vodíku o čistotě 85 až 100 % molových a při prodlevě 0,1 až 5,0 hodin, vzniklá suspenze uhlí v rozpouštědle jako meziprodukt se odpopeluje a získaný roztok uhlí v rozpouštědle se katalyticky hydrogenuje ve druhé hydrogenační zóně za teploty 260 až 538 °C, za tlaku 3 447 až 68 940 kPa, při hodinové prostorové rychlosti kapaliny 0,3 až 10 objemových dílů násady /objem katalyzátoru/hodina a za rychlosti toku vodíku 25 až 190 kmol vodíku na m³ násady, vzniklý tekutý produkt se za tlaku okolí rozdělí na první kapalnou frakci o teplotě varu 100 až 375 °C, na druhou kapalnou frakci o teplotě varu vyšší, než má první kapalná frakce, tj. 200 až 525 °C, a na pevný a/nebo polopevný materiál a alespoň část druhé kapalné frakce se recykluje do první hydrogenační zóny.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se hydrogenace v první hydrogenační zóně za nepřítomnosti katalyzátoru provádí při teplotě 399 až 480 °C, za tlaku 6 894 až 15 888 kPa, při hmotnostním poměru rozpouštědlo/uhlí 1/1 až 4/1, při hmotnostním poměru vodík/uhlí 0,05/1 až 0,01/1, při čistotě vodíku 95 až 97 % molových a při prodlevě 0,5 až 2,0 hodin.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se odpopelování provádí filtrací.

4. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se hydrogenace ve druhé hydrogenační zóně provádí za teploty 400 až 454 °C, za tlaku 6 894 až 27 576 kPa, při hodinové prostorové rychlosti kapaliny 1,0 až 4,0 objemových dílů násady na objem katalyzátoru za hodinu a při rychlosti toku vodíku 60 až 90 kmol vodíku na m³ násady.

5. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se při hydrogenaci ve druhé hydrogenační zóně používá katalyzátoru obsahujícího hydrogenační složku volenou ze souboru, zahrnujícího kovy VI a VIII skupiny, jejich oxidy a sulfidy a jejich směsi, přičemž je katalyzátor na nosiči jiného než zeolitového charakteru a je aktivován kovy skupiny IV B.

6. Způsob podle bodu 5, vyznačený tím, že hydrogenační složkou katalyzátoru je směs kovů VI a VIII skupiny, přičemž atomový poměr kovů VIII skupiny ke kovům VI skupiny je 1:0,3 až 1:5, s výhodou 1:0,5 až 1:3,5.

7. Způsob podle bodu 6, vyznačený tím, že hydrogenační složkou katalyzátoru jsou kovy VI a VIII skupiny v celkovém hmotnostním množství 5 až 50 %, s výhodou 5 až 30 %, vztaženo na celkovou hmotnost katalyzátoru.

8. Způsob podle bodu 6, vyznačený tím, že kovy VIII skupiny jsou voleny z kobaltu a niklu a kovy VI skupiny jsou voleny z molybdenu a wolframu.

9. Způsob podle bodu 6, vyznačený tím, že hydrogenační složkou katalyzátoru je směs niklu s molybdenem, kobaltu s molybdenem, niklu s wolframem a niklu s kobaltem a molybdenem.

10. Způsob podle bodu 5, vyznačený tím, že katalyzátor je aktivován hmotnostně 1,0 až 10 %, s výhodou 1,0 až 8 %, vztaženo na celkovou hmotnost katalyzátoru, kovem skupiny IV B, který se volí ze skupiny zahrnující titan, zirkon a hafnium.

11. Způsob podle bodu 5, vyznačený tím, že aktivátorem je titan.

12. Způsob podle bodu 5, vyznačený tím, že aktivátorem je zirkon.

13. Způsob podle bodu 5, vyznačený tím, že nosičem katalyzátoru je žáruvzdorný oxid nezeolitové povahy o povrchu alespoň 5 m²/g, volený ze souboru zahrnujícího oxid hlinitý, hlinitokřemičitan, silikagely, kysele loužené borosilikátové sklo a spinely.

14. Způsob podle bodu 5, vyznačený tím, že nosičem je oxid hlinitý.

15. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se při hydrogenaci ve druhé hydrogenační zóně používá jako katalyzátoru niklu, titanu a molybdenu ve formě kovů, oxidů a/nebo sulfidů dispergovaných na oxidu hlinitém.

16. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se při hydrogenaci ve druhé hydrogenační zóně používá jako katalyzátoru niklu, kobaltu a molybdenu ve formě kovů, oxidů a/nebo sulfidů dispergovaných na oxidu hlinitém.

17. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se při hydrogenaci ve druhé hydrogenační zóně používá jako katalyzátoru niklu a wolframu ve formě kovů, oxidů a/nebo sulfidů dispergovaných na oxidu hlinitém.

18. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se kapalný produkt dělí destilací.

19. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se část popela, získaného ze suspenze uhlí v rozpouštědle jako meziproduktu, vrací do první hydrogenační zóny.