



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

222294

(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C 10 G 1/10

(22) Přihlášeno 13 12 79
(21) (PV 8771-79)
(32) (31)(33) Právo přednosti od 15 12 78
(970005) Spojené státy americké

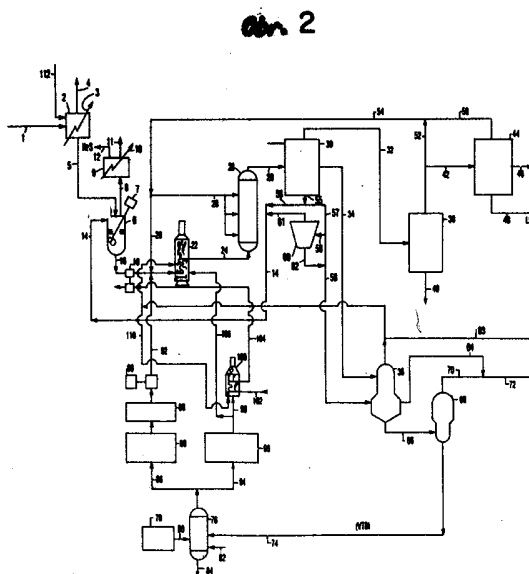
(40) Zveřejněno 15 09 82

(45) Vydáno 15 08 85

(72) Autor vynálezu CARR NORMAN L. ing., ALLISON PARK, PENNSYLVANIA,
SCHMID BRUCE K. ing., DENVER, COLORADO (Sp. st. a.)
(73) Majitel patentu GULF OIL CORPORATION, PITTSBURGH, PENNSYLVANIA (Sp. st. a.)

(54) Integrovaný způsob zpracování uhlí

Optimalizace účinnosti procesu integrovaného způsobu ztekucování a zplynování recyklováním produkované suspenze za použití čistého výtěžku produktu o teplotě varu nad 454 °C z reakční zóny jakožto jediné uhlovodíkové vsázky do zplynovací zóny. Často je obtížné recyklovat produkovanou suspenzi v dostatečně malém množství, aby to bylo ekonomické pro překročení hranice čerpatelnosti v důsledku příliš velkého podílu pevných minerálních částic v mísicí zóně. Mechanická manipulovatelnost se proto zlepšuje za současné podpory konverze produktu o teplotě varu nad 454 °C na uhlovodíkové plyny a na produkt o teplotě varu do 454 °C vedením části produkované suspenze z reakční zóny hydrocyklonem. Přetok z hlavy hydrocyklonu představuje tak druhou recyklovanou suspenzi s nižším hmotnostním obsahem pevných minerálních částic. Jelikož však tato druhá recyklovaná suspenze má menší střední velikost částic, je katalyticky účinnější než podíl recyklované suspenze, která se hydrocyklonem nevede.



Vynález se týká integrovaného způsobu ztekucování a zplynování uhlí.

Způsob ztekucování uhlí v přítomnosti rozpouštědla má velký ekonomický význam, a proto se věnuje stále velká pozornost jeho zlepšování.

Produktem ztekucování uhlí jsou uhlovodíkové plyny, těžký benzin o teplotě varu do 193 °C, střední destilát o teplotě varu 193 až 249 °C, těžký destilát o teplotě varu od 249 do 454 °C, přičemž se zde těžký benzin, střední a těžký destilát označují souhrnně jako "produkt o teplotě varu do 454 °C" nebo "destilátová kapalina" nebo "ztekucené uhlí"; je to produkt, který je kapalný za teploty místnosti a může se ho používat při samotném procesu ztekucování uhlí jakožto rozpouštědla, které je donorem vodíku. Dalším produktem ztekucování je koncentrovaná suspenze obsahující veškerý "produkt o teplotě varu nad 454 °C" a veškerý anorganický podíl z uhlí a veškeré nerozpuštěné organické látky z uhlí, přičemž se tyto nerozpuštěné látky označují jako "minerální zbytek". Množství organických nerozpuštěných látek je vždy menší než hmotnostně 10 nebo 15 %, vztaženo na uhlí zavedené do procesu.

Nejžádanějšími produkty ztekucování uhlí jsou produkty o teplotě varu do 454 °C; ve vysokých výtěžcích však vždy také vzniká produkt o teplotě varu nad 454 °C. Tento produkt je z ekonomického důvodu méně hodnotný než produkt o teplotě varu do 454 °C pro svůj pevný stav za teploty místnosti a pro obecně vyšší obsah síry a jiných nečistot. Ze ztekucovací zóny se získá ve formě suspenze obsahující minerální zbytek a musí se proto dále zpracovávat k oddělení pevných a kapalných podílů, jako například filtrací nebo usazováním. Jelikož jsou částice suspendovaného minerálního zbytku velmi malé, je oddělování pevných a kapalných podílů nesnadné a má značně nepříznivý vliv na ekonomiku ztekucovací operace.

Proto je výhodné spojit proces ztekucování uhlí se zplynovací zónou, do které se produkt o teplotě varu nad 454 °C zavádí bez oddělování minerálních podílů jakožto jediná surovina. Ve zplynovači se provádí konverze uhlovodíkového podílu na vodík a na syntézní plyn, kterých se pak v procesu používá jakožto paliv. Produkt o teplotě varu nad 454 °C je s výhodou zcela prost produktů o teplotě varu do 454 °C a uhlovodíkových plynů, tedy produktů ztekucovací zóny, představujících bez dalšího zpracování vysoce kvalitní palivo.

Syntézní plyn, produkováný ve zplynovací zóně, se podrobuje konverzní reakci pro konverzi na vodík a na oxid uhlíčitý. Oxid uhlíčitý, spolu se sirovodíkem, se pak odstraňuje v systému pro odstraňování kyselých plynů. V podstatě veškerý plynný produkt bohatý vodíkem, takto získaný, se zužitkovává ve ztekucovací zóně.

Je výhodné produkovat více syntézního plynu, než kolik je ho zapotřebí pro dodávání technologického vodíku. K dosažení vysoké tepelné účinnosti integrovaného způsobu ztekucování a zplynování se má 60 až 100 % molových nadbytku syntézního plynu spalovat jakožto palivo v procesu. Nadbytek syntézního plynu se z ekonomických důvodů nemá podrobovat methanaci nebo jiné konverzi, při které se spotřebovává vodík, jako je konverze na methanol, před spalováním v rámci procesu.

Jestliže je zplynovací operace zcela integrována do ztekucovací operace, takže se v podstatě veškerá uhlovodíková vsázka do zplynovací zóny získá ze ztekucovací zóny a v podstatě veškerý plynný produkt ze zplynovací zóny se spotřebovává ve ztekucovací zóně buď jako technologický reakční vodík, nebo jako palivový syntézní plyn, dosahuje se neočekávaně vysoké tepelné účinnosti.

Tepelná účinnost integrovaného ztekucování a zplynování uhlí je poměrně nízká v případech, kdy je výtěžek produktu o teplotě varu nad 454 °C vysoký, může se však značně zvýšit, jestliže se výtěžek produktu o teplotě varu nad 454 °C sníží na takovou hodnotu, aby při zplynování stačil právě uspokojovat požadavky procesu na vodík a syntézní plyn. Optimalizace tepelné účinnosti takového integrovaného procesu ztekucování a zplynování uhlí je popsána v americkém patentovém spise číslo 4 159 237 (odpovídá československému patentovému spisu číslo 217 972).

V integrovaném způsobu ztekucování a zplynování uhlí má ztekucovací zóna produkovat alespoň hmotnostně 8 nebo 10 % plynných paliv s 1 až 4 atomy uhlíku a alespoň hmotnostně 15 až 20 % kapalného palivového destilátu o teplotě varu do 454 °C, vztaženo vždy na hmotnost suchého zavedeného uhlí. Získaná směs metanu a ethanu se prodává jakožto dálkový plyn. Získaná směs propanu a butanu se prodává jako dálkový plyn LPG. Oba tyto produkty se označují jako palivo premium. Palivový olej o teplotě varu 193 až 454 °C, který se při procesu získá, je rovněž palivem premium pro bojler, je v podstatě prostý minerálních podílů a obsahuje hmotnostně méně než 0,4 nebo 0,5 % síry. Sirovodík se získá z produktů procesu v systému pro oddělování kyselých plynů a převádí se na elementární síru.

Výtěžek produktu o teplotě varu nad 454 °C se může s výhodou v integrovaném procesu ztekucování a zplynování snižovat recyklováním veškeré suspenze obsahující produkt o teplotě varu nad 454 °C a minerální zbytek, která se nezavádí do zplynovací zóny. Recyklování suspenze má pro proces ztekucování uhlí v přítomnosti rozpouštědla některé výhody: Především se recyklováním produktu o teplotě varu nad 454 °C získá hodnotnější materiál pro konverzi na kapalný produkt a na uhlovodíkové plyny. Kromě toho představuje minerální zbytek, obsažený v suspenzi, katalyzátor pro reakce začínající v přehřívací zóně, čímž se podporuje vytváření produktu o teplotě varu do 454 °C. Konečně jestliže se veškerý produkt o teplotě varu nad 454 °C, získaný ve ztekucovací zóně, buď recykluje nebo zplynuje, odpadá obtížné odstraňování minerálních zbytků a tím účinnost procesu vzrůstá. Ze všech těchto důvodů představuje integrovaný proces ztekucování a zplynování s recyklováním suspenze ke snížení množství produktu o teplotě varu nad 454 °C použitelného jako vsázka do zplynovače způsob s mnohem vyšší tepelnou účinností než integrovaný způsob ztekucování a zplynování, při kterém se suspenze nerecykluje.

Dosahování vysoké tepelné účinnosti u integrovaného procesu ztekucování a zplynování vyžaduje, aby se veškerý produkt o teplotě varu nad 454 °C ze ztekucovací zóny zaváděl do zplynovací zóny a aby tento produkt představoval jedinou uhlovodíkovou surovinu, zaváděnou do zplynovací zóny. Spojení ztekucovací a zplynovací zóny k dosahování vysoké tepelné účinnosti vyžaduje, aby byl výtěžek produktu o teplotě varu nad 454 °C, ze kterého jsem v podstatě odstraněny všechny produkty o teplotě varu do 454 °C a uhlovodíkové plyny, právě dostatečný pro produkci technologického vodíku ve zplynovací zóně a aby bylo množství syntézního plynu odpovídající 5 až 100 % požadavku na palivo pro proces. Jestliže vsázka obsahuje jakýkoliv jiný produkt ze ztekucovací zóny, jako jsou uhlovodíkové plyny a jako je produkt o teplotě varu do 454 °C, nebo jestliže ztekucovací zóna produkuje větší množství produktu o teplotě varu nad 454 °C, než kolik je ho zapotřebí ve zplynovací zóně pro výrobu technologického vodíku a syntézního plynu, snižuje se tepelná účinnost integrovaného procesu ztekucování a zplynování uhlí.

Integrovaný způsob ztekucování a zplynování uhlí vyžaduje proto recyklování technologické suspenze ke snížení čistého výtěžku produktu o teplotě varu nad 454 °C na hodnotu, která je dostatečně nízká k dosahování vysoké účinnosti integrovaného procesu. Jak bylo shora uvedeno, snižuje recyklování suspenze výtěžek produktu o teplotě varu nad 454 °C a zvyšuje množství minerálních látek s katalytickým účinkem v procesu a zvyšuje celkovou dobu prodlevy produktu o teplotě varu nad 454 °C v procesu. Volbou technologických podmínek přizpůsobených k získání značného množství jak uhlovodíkových plynů, tak produktu o teplotě varu do 454 °C ve srovnání s technologickými podmínkami přizpůsobenými pro výrobu výlučně jen uhlovodíkových plynů nebo kapalného paliva, se celková tepelná účinnost zvýší.

V případě zavádění uhlí, které má vysoký obsah minerálních látek, se může koncentrace pevných látek v recyklované suspenzi a tak v zaváděném uhlí do směšovací nádrže tak zvýšit, že dochází k obtížím při čerpání výtoku z dávkovací nádrže. Vysokému obsahu pevných látek v materiálu zaváděném do směšovací nádoby se zpravidla předchází zvýšením množství recyklované suspenze na dané množství uhlí, protože se využije zředovacího účinku recyklované suspenze. Avšak pro uhlí s vysokým obsahem popela, například pro uhlí obsahující hmotnostně více než 15 až 20 % anorganických látek, vztaženo na hmotnost suchého uhlí, má zvýšené

množství recyklované suspenze nepříznivé důsledky na ekonomiku čerpání a na velikost předehřívače. Pro danou velikost jednotky může taková situace vynutit závažné snížení rychlosti zavádění suchého uhlí. Vynález se proto zaměřuje především na odstranění tohoto nedostatku.

Vynález se tedy týká způsobu ztekucování uhlí, při kterém se výtěžek produktu o teplotě varu do 454 °C zvyšuje za současného snižování výtěžku produktu o teplotě varu nad 454 °C, a to recyklováním produkované suspenze obsahující minerální zbytek. Při integrovaném způsobu ztekucování a zplynování, používajícím recyklování produkované suspenze, se čistého výtěžku produktu o teplotě varu nad 454 °C z reakční zóny používá jakožto jediné uhlovodíkové suroviny pro zplynovací zónu, čímž se optimalizuje účinnost procesu. Mechanická manipulovatelnost recyklované suspenze se zlepšuje za současné podpory konverze produktu o teplotě varu nad 454 °C na produkt o teplotě varu do 454 °C vedením části produkované suspenze z reakční zóny hydropocyclonem. Přetok z hlavy hydrocyclokonu představuje druhou recyklovanou suspenzi. Tato druhá recyklovaná suspenze má však menší částice minerálního zbytku a tím je katalyticky aktivnější.

Předmětem vynálezu je tedy integrovaný způsob zpracování uhlí, při kterém se zavádí minerální látky, obsahující uhlí, vodík, recyklovaný produkt o teplotě varu do 454 °C, recyklovaný produkt o teplotě varu nad 454 °C a recyklovaný minerální zbytek do reakční zóny, přičemž v reakční zóně reaguje uhlovodíkový materiál za vzniku směsi obsahující uhlovodíkové plyny, produkt o teplotě varu do 454 °C, produkt o teplotě nad 454 °C a suspendovaný minerální zbytek, produkt z reakční zóny se vede do separátoru plynné a kapalně fáze, z jehož hlavy se odvádí vodík, uhlovodíkové plyny a těžký benzin o teplotě varu do 193 °C a oddělují se tak od zbylé suspenze, obsahující produkt o teplotě varu 193 až 454 °C, produkt o teplotě varu nad 454 °C a suspendovaný minerální zbytek, který je vyznačený tím, že se první podíl této zbytkové suspenze zavádí zpět do reakční zóny, druhý podíl této zbytkové suspenze se zavádí do separační zóny zahrnující vakuovou destilaci a třetí podíl této zbytkové suspenze se zavádí do hydrocyclokonu, přičemž z hlavy hydrocyclokonu se odvádí suspenze, obsahující produkt o teplotě varu 193 až 454 °C, produkt o teplotě varu nad 454 °C obsahující částice suspendovaného minerálního zbytku o menším středním průměru, než mají částice prvního podílu zbytkové suspenze, tento přetok z hydrocyclokonu se vrací do reakční zóny, ze dna hydrocyclokonu se odvádí suspenze obsahující produkt o teplotě varu 193 až 454 °C, produkt o teplotě varu nad 454 °C s částicemi suspendovaného minerálního zbytku o větším středním průměru ve srovnání se středním průměrem částic prvního podílu suspenze, tato suspenze ze dna hydrocyclokonu se zavádí do separační zóny, kde se produkt o teplotě varu 193 až 454 °C oddělí vakuovou destilací od suspenze obsahující produkt o teplotě varu nad 454 °C a minerální zbytek, který se zavádí do zplynovací zóny, kde se konvertuje na vodík, který se vrací do reakční zóny.

Při použití hydrocyclokonu k oddělování malých částic od velkých částic se uplatňuje maximální separační síla při oddělování malých částic majících malý rozdíl specifické hmotnosti ve srovnání s doprovázející kapalinou od velkých částic majících velký rozdíl specifické hmotnosti ve srovnání s doprovázející kapalinou.

Při recyklování anorganických minerálních částic dochází také k chemickým reakcím mezi anorganickými minerálními částicemi a sirovodíkem, vodíkem nebo jinými látkami v reakčním prostředí, čímž dochází rovněž ke změně velikosti, specifické hmotnosti a složení suspendovaných potenciálně katalytických minerálních částic.

Vynález využívá hydrocyclokonu ke znásobení tohoto objektivního vlivu recyklování na velikost a specifickou hmotnost recyklovaných katalytických částic, jelikož umožňuje výhodné recyklování poměrně malých částic se zvýšenou katalytickou aktivitou a zvyšovat koncentraci těchto účinných částic v procesu.

Podle vynálezu pracuje hydrocyclokon paralelně s recyklováním primární suspenze a přetok hydrocyclokonu se recykluje paralelně s primární recyklovanou suspenzí nebo spolu s ní.

Hydrocyklonový přetok selektivně koncentruje pro recyklování poměrně malé částice s nízkou hmotností minerálního zbytku a selektivně odděluje větší částice s vyšší hustotou ze zóny ztekucování uhlí. Hydrocyklonový přetok tedy selektivně zvyšuje podíl poměrně malých částic k celkovému obsahu pevných částic v recyklované suspenzi jako celku a ve ztekucovací zóně tak snižuje střední průměr částic v recyklované suspenzi.

Jev snižování velikosti částic se zvětšuje vzájemně závislým recyklováním prvního recyklovaného produktu a přetoku hydrocyklonu jakožto druhého recyklovaného produktu. Tyto recyklované produkty se vedou paralelně. Aby tyto recyklované produkty vzájemně zesilovaly snižování rozměru technologických pevných částic, musí být technologické pevné částice dostatečně malé, aby se udržely v technologické suspenzi a byly touto suspenzí přenášeny bez jakéhokoliv trvalého hromadění v reaktoru. Trvalé hromadění v reaktoru nebo ukládání pevných částic v reaktoru (například vytváření pevné vrstvy katalyzátoru) by znamenalo nedostatečné využití reaktorového prostoru poměrně velkými částicemi pevné hmoty, jejichž neschopnost vytékat z reaktoru by bránila výhodám dosahovaným při způsobu podle vynálezu.

Kromě toho by poměrně velké částice, zůstávající trvale v reaktoru mohly zvětšovat svůj rozměr tím, že se na nich ukládají menší cirkulující částice, takže zadržování pevných částic v reaktoru může ovlivňovat nepříznivě velikost částic, jejichž rozměr se má při způsobu podle vynálezu zmenšovat.

Vzájemně se ovlivňující první recyklovaný produkt a hydrocyklonový přetok jakožto druhý recyklovaný produkt snižují střední poloměr technologických pevných částic, čímž se podporuje jejich katalytický vliv při procesu za daného recyklování veškerých pevných částic. Podporovaný katalytický vliv vede ke zvýšení výtěžku ztekuceného uhlí za daného recyklování veškerých pevných částic.

Pro využití plného vlivu recyklovaných minerálních látek na ztekucovací proces je důležité recyklovat minerální látky jak předehřívací, tak reakční zónou ztekucovacího procesu. Proces ztekucování uhlí začíná v předehřívací zóně a pokračuje v reakční zóně. Vytvářejí se volné radikály a reagují s vodíkem v předehřívací zóně v důsledku probíhajících depolymeračních reakcí. Produkt s teplotou varu nad 454 °C se hydrokrakuje za vzniku produktu o teplotě varu do 454 °C a uhlovodíkových plynů. Jelikož největší část ztekucovaného surového uhlí probíhá v předehřívací zóně, uvolňuje se většina minerálních látek z uhlénné matrice v předehřívací zóně, zatímco v reakční zóně katalyzují tyto minerální částice hydrokrakování produktu o teplotě varu nad 454 °C vytvořeného v předehřívací zóně na produkt o teplotě varu do 454 °C a na uhlovodíkové plyny.

Ztekucovací zóna zahrnuje předehřívací a reakční zónu, které jsou spojeny v sérii. Teplota reakčních složek postupně vzrůstá při průchodu předehřívacím hadem, takže výstupní teplota z předehříváče je obecně 360 až 438 °C a s výhodou 371 až 404 °C. Obecně největší část zreagování uhlí probíhá v předehřívací zóně a exotermní hydrogenační a hydrokrakovací reakce rozpuštěných uhlovodíků začínají probíhat při maximální teplotě v předehřívací zóně.

Předehřátá suspenze se pak vede do reakční zóny, kde pokračují hydrogenační a hydrokrakovací reakce. V reakční zóně dochází zpravidla k dobrému míšení a je v ní poměrně rovnoměrná teplota. Teplo, uvolňující se exotermními reakcemi v reakční zóně, zvyšuje teplotu v této zóně na 427 až 482 °C, s výhodou na 339 až 466 °C. Doba prodlevy suspenze v této reakční zóně je delší než v předehřívací zóně. Jelikož v reakční zóně probíhají exotermní reakce, může zde být teplota až o 100 °C vyšší, než je výstupní teplota z předehřívací zóny.

Při způsobu podle vynálezu neobsahuje reakční zóna žádný přídavný katalyzátor ve formě pevné vrstvy nebo vrstvy ve vznosu. Jedinými katalyzátory jsou minerální podíly suspendované v technologické suspenzi, která reakční zónou prochází. V reaktoru se neponechávají

ani případná malá množství usazených pevných částic, nýbrž v podstatě veškeré takové částice se z něho stále odstraňují.

Tlak vodíku v předehřívací a v reakční zóně je 6,86 až 27,44 MPa a s výhodou je 10,29 až 17,05 MPa. Vodík se zpravidla zavádí do suspenze na více než jednom místě. Alespoň část vodíku se zavádí do suspenze před vstupem do předehřívací zóny. Další vodík se může přidávat mezi předehřívací a reakční zónou nebo se přidává jakožto vodík pro rychlé ochlazení do samotné reakční zóny pro udržování reakční teploty na určité výši, aby se předcházelo výraznějším koksovacím reakcím. Poměr celkového množství zavedeného vodíku ke vsázce surového uhlí je 0,62 až 2,48 m³/kg a s výhodou je 0,93 až 1,86 m³/kg.

Při ztekucovacím procesu se získá značné množství jak produktu o teplotě varu do 454 °C, tak uhlovodíkových plynů. Produkt o teplotě varu nad 454 °C se s výhodou zavádí jako jediná uhlovodíková surovina do integrovaného zplynovacího procesu.

Jednotlivé produkty, získané při ztekucování, se od sebe oddělují v separační zóně, kde se oddělují páry obsahující vodík, uhlovodíkové plyny, těžký benzin o teplotě varu do 193 °C a po možnosti určitý podíl destilátové kapaliny od zbylé suspenze obsahující produkt o teplotě varu rozpouštědla, produkt o teplotě varu nad 454 °C a suspendovaný minerální zbytek. V podstatě veškerý vodík a v podstatě veškeré uhlovodíky o teplotě varu pod teplotou varu technologického rozpouštědla, včetně uhlovodíkových plynů a těžkého benzínu o teplotě varu do 193 °C se odvádějí z hlavy separátoru pro oddělení plyných a kapalných produktů. Z hlavy této jednotky se odvádí také malé množství kapalného podílu o teplotě varu rozpouštědla, zatímco malé množství těžkého benzínu o teplotě varu do 193 °C zůstává v suspenzi zbylé v separátoru.

Zbylá suspenze se může rozdělit na tři podíly. První podíl zbylé suspenze, představující hmotnostně 10 až 75 % veškeré zbylé suspenze, se přímo vrací do míchací nádoby pro vsázku, přičemž obchází hydrocyklon. Zdanlivé teplo tohoto podílu zahřívá uhelnou vsázku a pokud je tato uhelná vsázka vlhká, vysušuje ji. Druhý podíl zbylé suspenze, představující hmotnostně 15 až 40 % celkové zbylé suspenze, se zavádí přímo do separačního systému zahrnujícího destilaci za tlaku okolí a vakuovou destilaci pro odstranění kapalného destilátu o teplotě varu 193 až 454 °C z koncentrované suspenze obsahující produkt o teplotě varu nad 454 °C a suspendovaný minerální zbytek. Třetí podíl zbylé suspenze, představující hmotnostně 10 až 75 % celkové zbylé suspenze, se zavádí do hydrocyklonu.

Suspenze jako celek obsahuje hmotnostně 5 až 40 % pevných částic. Tato suspenze se zavádí do hydrocyklonu, přičemž výtok z hydrocyklonu zahrnuje přetok a spodní produkt. Přetok z hydrocyklonu obsahuje méně než alikvotní podíl pevných produktů, vztaženo na hmotnost pevných produktů zavedených do hydrocyklonu, zatímco spodní produkt obsahuje více než alikvotní podíl pevných látek, vztaženo na hmotnost pevných látek zavedených do hydrocyklonu. Přetok hydrocyklonu, chudý na pevné látky, obsahuje hmotnostně 40 až 80 % nástřiku, zavedeného do hydrocyklonu a obsahuje hmotnostně přibližně 0,2 až 20 % pevných látek. Střední průměr pevných částic z přetoku hydrocyklonu je menší než střední průměr pevných částic ve spodním produktu a je obecně asi 0,5 až 5 mikrometrů při celkovém oboru velikosti částic 0,1 až 10 mikrometrů. Přetok hydrocyklonu se recykluje do nádoby pro míšení vsázkového uhlí buď nezávisle, nebo ve směsi s prvním podílem zbytkové suspenze po oddělení plyných produktů od kapalných produktů. Spodní produkt z hydrocyklonu obsahuje hmotnostně 20 až 60 % vsázky zavedené do hydrocyklonu a hmotnostně přibližně 10 až 50 % pevných látek. Tento spodní produkt se zavádí do separačního systému buď nezávisle, nebo ve směsi s druhým podílem zbylé suspenze po oddělení produktů plyných od kapalných produktů.

Hydrocyklon je vybaven tangenciálním vstupním otvorem pro udělování vířivého pohybu procházejícímu materiálu. Do hydrocyklonu se v podstatě nezavádějí žádné plynné uhlovodíky a popřípadě jen nepatrné množství těžkého benzínu o teplotě varu do 193 °C. V hydrocyklonu se jen nepatrně rozděluje a koncentruje zavedená uhlovodíková složka. Proto s výjimkou

obsahu pevných látek jsou přetok a spodní produkt podobné a mají v podstatě stejné složení a stejné teploty varu a obsah produktu o teplotě varu do 454 °C a nad 454 °C jako zavedená suspenze.

Obsah produktu o teplotě varu 193 až 454 °C v prvním recyklovaném podílu zbylé suspenze a recyklovaném přetoku hydrocyklonu představuje uhlovodíky, které jsou donorem vodíku a tvoří rozpouštědlo ve ztekucovací proces. Produkt o teplotě varu nad 454 °C, obsažený v těchto recyklovaných produktech, může mít také určitou ztekucovací funkci. Obecně první podíl zbytkové suspenze a přetok hydrocyklonu představují veškeré rozpouštědlo potřebné pro proces, takže není zapotřebí nezávisle rozpouštědlo recyklovat, i když taková nezávislá recyklace je ovšem možná. V podstatě veškerá kapalina o teplotě varu pod teplotou varu rozpouštědla se má odebírat z hlavy separátoru plynného a kapalného produktu, aby se předcházelo jejímu recyklování za současného překrakování. Recyklování uhlovodíků o teplotě varu nižší, než je teplota varu rozpouštědla, by nepříznivě ovlivňovalo ekonomiku vodíku, selektivitu a využití reaktorového prostoru.

Shora uvedený první podíl zbytkové suspenze se zde označuje jako první recyklovaný produkt, zatímco přetok hydrocyklonu se zde označuje jako druhý recyklovaný produkt, jelikož doplňuje první neboli hlavní recyklovaný produkt. Oba tyto produkty mají zvýšenou teplotu a zahřívají vsázkové uhlí v míchací nádobě a odstraňují případný obsah vlhkosti z tohoto vsázkového uhlí. Zatímco první recyklovaný produkt, obcházející hydrocyklon, obsahuje obecně hmotnostně 4 až 40 % a zpravidla přibližně 20 % pevných látek, druhý recyklovaný produkt, přetok hydrocyklonu, obsahuje hmotnostně obecně přibližně 0,2 až 20 % a zvláště přibližně 0,5 až 1 % pevných látek. Střední průměr částic v prvním recyklovaném produktu je přibližně 1 až 10 mikrometrů při celkovém oboru velikosti těchto částic přibližně 0,1 až 40 mikrometrů, zatímco střední průměr částic pevných látek ve druhém recyklovaném produktu je přibližně 0,5 až 5 mikrometrů.

Hmotnostní poměr druhého recyklovaného produktu k prvnímu recyklovanému produktu může být 0,1 až 3 a může se přetržitě nebo kontinuálně upravovat k řízení poměru poměrně malých částic pevné látky v recyklovaných podílech jako celku.

Obecně se první recyklovaný podíl zavádí v množství odpovídajícím 0,2 až 4 hmotnostním dílům suspenze na hmotnostní díl zaváděného uhlí a druhý recyklovaný podíl se zavádí v množství odpovídajícím 0,2 až 4 hmotnostním dílům suspenze na hmotnostní díl zaveděného uhlí.

Veškerý nerecyklovaný produkt o teplotě varu nad 454 °C se zavádí do zplynovací zóny integrované se ztekucovací zónou. Při způsobu podle vynálezu je maximální teplota ve zplynovací zóně obecně 1 200 až 1 980 °C, s výhodou je 1 260 až 1 760 °C a především 1 310 až 1 760 °C. Při těchto teplotách se obsažený anorganický minerální podíl převádí na roztavenou strusku, která se ze dna zplynovače odstraňuje.

Způsob podle vynálezu je blíže objasněn na obr. 1 a 2; na obr. 1 je uvedena závislost tepelné účinnosti na výtěžku produktu o teplotě varu nad 454 °C, přičemž na ose x je uveden výtěžek produktu o teplotě varu nad 454 °C hmotnostně v % a na ose y je uvedena tepelná účinnost v procentech; na obr. 2 je schéma integrovaného způsobu ztekucování a zplynování uhlí.

Obr. 1 se vztahuje k tepelné účinnosti integrovaného procesu ztekucování a zplynování uhlí pro získání produktu o teplotě varu nad 454 °C a dokládá potřebu oddělování pevných částic z recyklované suspenze. Produkovaná suspenze se recykluje do ztekucovací zóny a čistý výtěžek produktu o teplotě varu nad 454 °C ze ztekucovací zóny se zavádí do zplynovací zóny jakožto jediná uhlovodíková surovina. Jestliže se mění množství produktu o teplotě varu nad 454 °C, zaváděné do ztekucovací zóny a zaváděné do zplynovací zóny, mění se automaticky složení a množství recyklované suspenze do ztekucovací zóny. Bod A na křivce představuje obecně oblast maximální tepelné účinnosti integrovaného procesu.

Z obr. 1 je zřejmé, že tepelná účinnost integrovaného procesu je velmi nízká při výtěžku produktu o teplotě varu nad 454 °C vyšším než hmotnostně 35 až 40 %. Obr. 1 ukazuje, že bez recyklování minerálního zbytku je výtěžek produktu o teplotě varu nad 454 °C přibližně hmotnostně 60 %, vztaženo na hmotnost zavedeného uhlí. Při recyklování minerálního zbytku se výtěžek produktu o teplotě varu nad 454 °C sníží na hmotnostně 20 až 25 %, což odpovídá maximální tepelné účinnosti integrovaného procesu. Křivka tepelné účinnosti na obr. 1 je podrobně vysvětlena ve shora uvedeném US patentovém spise č. 4 159 257.

Na obr. 2 je schéma integrovaného procesu ztekucování a zplynování uhlí podle vynálezu.

Práškovité, mokré surové uhlí se vede potrubím 1 do předsušecí zóny 2 k předsušení uhlí. Teplo se do zóny 2 k předsušení uhlí zavádí potrubím 3 a vodní pára, získaná vysušením uhlí, se odvádí potrubím 4. Částečně vysušené uhlí se vede potrubím 5 do směšovací nádoby 6, ve které se míchá míchadlem 7. Teplota ve směšovací nádobě 6 se udržuje na 150 až 260 °C. Teplo se zavádí do směšovací nádoby 6 prostřednictvím horké recyklované suspenze obsahující rozpouštědlo, zaváděné potrubím 14. Recyklovaná suspenze v potrubí 14 je v podstatě prostá uhlovodíků vroucích při teplotě nižší, než je teplota ve směšovací nádobě 6. Ve směšovací nádobě 6 dojde v podstatě k dokonalému vysušení uhlí. Vodní pára, vytvořená při sušení zavedeného uhlí, spolu s jinými plyny se odvádí potrubím 8 do zóny 9 k získání tepla. Teplo se v zóně 9 získá pomocí chladicí kapaliny, jako je voda zaváděná do bojleru, vedená potrubím 10. Kondenzát se ze zóny 9 odvádí potrubím 11, zatímco sirovodík a jakékoliv stržené uhlovodíkové plyny se odvádějí potrubím 12.

Přibližně 1,5 až 4 díly hmotnostní recyklované suspenze na jeden díl zavedeného uhlí se zavádí do směšovací nádoby 6 potrubím 14. Suspenze, odváděná ze směšovací nádoby 6 potrubím 16, je v podstatě prostá vody a má řízený obsah pevných látek. Suspenze se v potrubí 16 čerpá pístovým čerpadlem 18 a mísí se s recyklovaným vodíkem, zaváděným potrubím 20 a s upravovacím vodíkem, zaváděným potrubím 22 před zavedením do válcovité předehřívací pece 22, ze které se odvádí potrubím 24 do reakční zóny 26.

Teplota reakčních složek ve výstupním potrubí 24 z předehříváče je přibližně 371 až 404 °C. Při této teplotě je uhlí částečně rozpuštěno v recyklovaném rozpouštědle, částice minerálního zbytku jsou uvolněny z uhelné matrice a právě začínají exotermní reakce hydrogenační a hydrokrakovací. Zatímco teplota suspenze postupně vzrůstá po délce válcovité předehřívací pece 22, suspenze v reakční zóně má obecně rovnoměrnou teplotu. Teplo, vznikající hydrogenačními a hydrokrakovacími reakcemi v reakční zóně 26, zvyšuje teplotu reakčních složek v reakční zóně na 339 až 466 °C. Vodík pro rychlé ochlazování zaváděný potrubím 28, se vstříkuje do reakční zóny 26 na četných místech k řízení reakční teploty. Celkové množství vodíku na suché zavedené uhlí je 1,24 m³/kg.

Výtok z reakční zóny 26 se odvádí potrubím 29 do separačního systému 30 pro páru a kapalinu. Horké páry, odváděné z hlavy separačního systému 30, se ochlazují v sérii výměníků tepla v neznázorněném přidavném stupni oddělování páry od kapaliny a odvádějí se potrubím 32. Kapalný destilát ze separačního systému 30 se vede potrubím 34 do frakcionátoru 36 pracujícího za tlaku okolí. Nezkondenzovaný plyn v potrubí 32 obsahuje nezreagovaný vodík, metan a jiné lehké uhlovodíky a sirovodík a oxid uhličitý. Získaný sirovodík se převádí na elementární síru v nádobě 38 a elementární síra se z procesu odvádí potrubím 40.

Část vyčištěného plynu se vede potrubím 42 pro další zpracování v kryogenním separátoru 44 pro oddělování co největšího množství metanu a etanu jakožto dálkového plynu, který se vede potrubím 46 a pro oddělení propanu a butanu jakožto plynu LPG, který se odvádí potrubím 48. Vodík, vyčištěný na 90% čistotu, se v potrubí 50 mísí se zbylým plynem po odstranění kyselých plynů v potrubí 52 a představuje recyklovaný vodík pro proces, zaváděný potrubím 54 do potrubí 20.

Zbylá suspenze ze separačního systému 30 se vede potrubím 55 a rozděluje se do potrubí

56 a 57. Produkt z potrubí 56 obsahuje první recyklovaný produkt a sestává z rozpouštědla, z produktu o teplotě varu nad 454°C a z katalyticky působícího minerálního zbytku. Produkt z potrubí 56 obsahuje hmotnostně přibližně 5 až 40 % minerálního zbytku. Částice minerálního zbytku v potrubí 56 mají střední průměr přibližně 1 až 10 mikrometrů, na 1 hmotnostní díl suchého zavedeného uhlí připadá 0,2 až 4 hmotnostní díly produktu z potrubí 56. Z nerecyklované suspenze, vedené potrubím 57, se vede část potrubím 58 do frakcionátoru 36, pracujícího za tlaku okolí, pro oddělení většího podílu suspenze, vznikající při procesu. Jiný podíl nerecyklované suspenze se vede potrubím 59 do hydrocyklonu 60 tangenciálním způsobem a v hydrocyklonu 60 se dělí na přetok chudý pevnými částicemi a odváděný potrubím 61 a na spodní produkt bohatý pevnými částicemi a odváděný potrubím 62.

Přetok chudý pevnými částicemi obsahuje hmotnostně přibližně 0,2 až 10 % minerálního zbytku majícího střední průměr přibližně 0,5 až 5 mikrometrů. Na 1 hmotnostní díl suspenze zavedeného uhlí připadá přibližně 0,2 až 4 hmotnostní díly přetoku odváděného potrubím 61. Suspenze z potrubí 56 a 61 se buď spojují v potrubí 14 pro recyklování do směšovací nádoby 6, jak shora uvedeno, nebo se do směšovací nádoby 6 recyklují odděleně. Suspenze v potrubí 56 a 61 mají vyšší teplotu, než je teplota ve směšovací nádobě 6, takže se jejich teplem odstraňuje v podstatě veškerá vlhkost ze zavedeného uhlí do směšovací nádoby 6.

Produkty z potrubí 57 a 62 se spojují v potrubí 58 a zavádějí se do frakcionátoru 36, pracujícího za tlaku okolí. Suspenze se ve frakcionátoru 36 destiluje za tlaku okolí, z hlavy se odvádí těžký benzin o teplotě varu do 193°C potrubím 63 nebo se zavádí do potrubí 110, střední destilát o teplotě varu 193 až 249°C se odvádí potrubím 64 a ze dna se odvádí produkt potrubím 66. Produkt ze dna se potrubím 66 zavádí do vakuové destilační věže 68. Získaná směs palivového oleje se z frakcionátoru 36, pracujícího za tlaku okolí, odvádí potrubím 64 a střední destilát se z vakuové destilační věže 68 odvádí potrubím 70 jakožto hlavní podíl palivového oleje a zavádí se do potrubí 72.

Produkt ze dna vakuové destilační věže 68 obsahuje veškerý produkt o teplotě varu nad 454°C , nerozpouštěné organické látky a anorganické podíly a je v podstatě prostý jakéhokoli produktu o teplotě varu do 454°C a uhlovodíkových plynů. Odvádí se potrubím 74 přímo do parciální oxidační zplynovací zóny 76. Kyslík, prostý dusík, se pro parciální oxidační zplynovací zónu 76 připravuje v kyslíkové jednotce 78 a vede se do parciální oxidační zplynovací zóny 76 potrubím 80. Pára se do parciální oxidační zóny 76 dodává potrubím 82. Minerální podíl ze zavedeného uhlí potrubím 1 se z procesu odvádí v podobě inertní strusky potrubím 84, které vychází ze dna parciální oxidační zplynovací zóny 76.

Syntézní plyn se produkuje v parciální oxidační zplynovací zóně 76, jehož část se vede potrubím 86 do konverzní reakční zóny 88 pro konverzi, při které se vodní pára a oxid uhelnatý převádějí na vodík a oxid uhličitý, načež se v zóně 89 pro odstraňování kyselých plynů oddělí sirovodík a oxid uhličitý. Vodík, vyčištěný na 90 až 100% čistotu, se pak stlačuje na provozní tlak kompresorem 90 a vede se potrubím 92 jakožto upravovací vodík do válcovité předehřívací pece 22 a do rozpouštěcí zóny 26.

Účinnost procesu se zlepší, jestliže je množství syntézního plynu, produkovaného v parciální oxidační zplynovací zóně 76, dostatečné nejen k dodávání veškerého potřebného molekulárního vodíku pro proces, ale také pro dodávání 5 až 100 % veškerého tepla a energie pro proces bez metanace nebo jiného konverzního stupně. Za tímto účelem se část syntézního plynu, který se nevede do konverzního reaktoru, zavádí potrubím 94 do jednotky 96 pro odstraňování kyselých plynů, kde se z něho odstraní sirovodík a oxid uhličitý. Po odstranění sirovodíku splňuje syntézní plyn požadavky na palivo z hlediska hygieny ovzduší, zatímco odstraněním oxidu uhličitého stoupá tepelný obsah syntézního plynu, takže se může dosahovat vyššího spalného tepla.

Vyčištěný syntézní plyn se vede potrubím 98 do bojleru 100. Bojler 100 je vybaven prostředky pro spalování syntézního plynu jakožto paliva. Do bojleru 100 se potrubím 102 zavádí

voda, převádí se na páru a vede se potrubím 104 k dodávání technologické energie, jako je pohon pístového čerpadla 18.

Zvláštní proud syntézního plynu z jednotky 96 pro oddělování kyselých plynů se vede potrubím 106 do válcovité přehřívací pece 22, kde se ho využívá jakožto paliva.

Podobně se syntézního plynu může použít v kterémkoliv jiném procesu, kde je zapotřebí paliva. Jestliže syntézní plyn nedodává veškeré palivo pro proces, může se zbylé palivo a potřebná energie pro proces dodávat z jakéhokoliv nepremiového paliva, připraveného přímo ve ztekucovací zóně. Jestliže je to ekonomičtější, může se část energie nebo veškerá energie pro proces, která se neodvozuje od syntézního plynu, dodávat z venkovního zdroje, který není znázorněn; takovou energií je například elektrická energie.

Příklad 1

Následující zkoušky ukazují vstřikování pyritu a okují z válcovny při procesu ztekucování uhlí bez použití recyklované suspenze. Při těchto zkouškách se tedy ztekucování uhlí rozpouštědlem bez recyklování suspenze provádí jak bez přídavku, tak s poměrně velkým přídavkem práškovitého pyritu vzorce FeS_2 , získaného z promývací vody surového uhlí a s poměrně velkým množstvím práškovitých okují z válcoven, které jsou vlastně oxidem železnatoželezitým vzorce Fe_3O_4 . Okuje vznikají na povrchu železa při jeho válcování za horka. Oxidy železa mají sklon k sulfidaci v průběhu procesu v důsledku reakce se sirovodíkem. Podmínky a výsledky zkoušek jsou uvedeny v tabulce 1.

Hodnoty, uvedené v tabulce, byly publikovány v měsíčním zpravodaji Solvent Refined Coal (SRC) Process (Proces rafinace uhlí rozpouštědlem), Monthly Report for the Period February, 1978, společnosti Pittsburg and Midway Coal Mining Co., publikovaném v březnu 1978, United States Department of Energy, číslo Contract No. EX-76-C-01-496, FE/496-147 UC-90d, str. 14.

Tabulka 1

Technologické podmínky

Uhlí	prané pittsburghské
Tlak v reakční zóně	13,5 MPa
Teplota v reakční zóně	450 °C
Hmotnostní poměr rozpuštědlo/uhlí	1,56
Jmenovitá doba prodlevy suspenze v reakční zóně	26,6 minut
Poměr vodík/vsázka	1,05 m ³ /kg

Výtěžky

Přísada	Žádná	Pyrit	Pyrit.	Okuje Fe_3O_4
Přísada celkem				
% hmotnostní vztaženo na suché uhlí	0,0	3,0	7,5	4,25
Železo v zaváděné suspenzi = železo v uhlí + přidávané, % hmotnostní vztaženo na suché uhlí	0,9	2,1	3,9	3,9

pokračování tabulky 1

Přísada	Žádná	Pyrit	Pyrit	Okuje Fe ₃ O ₄
Výtěžky v % hmotnostních vztaženo na suché uhlí				
Uhlovodíky s 1 až 4 atomy uhlíku	4,9	4,8	5,0	4,5
Veškerý olej s alespoň 5 atomy uhlíku a s teplotou varu do 454 °C	17,7	17,8	18,4	13,6
Produkt o teplotě varu nad 454 °C	62,0	62,9	62,4	65,5
Nerozpuštěný organický podíl	6,4	6,3	6,7	7,8
Popel	11,0	8,2	7,5	10,6

Hodnoty v tabulce ukazují, že při ztekucování uhlí rozpouštědlem bez recyklování suspenze přidávání poměrně velkého množství práškovitého pyritu nebo okují z válcoven nezlepšuje výtěžek procesu. Přidávání pyritu nemá žádného významného vlivu, zatímco přidávání okují z válcoven vede ke snížení výtěžku tekutého oleje a uhlovodíkových plynů se současným zvýšením výtěžku produktu o teplotě varu nad 454 °C.

P ř í k l a d 2

Tyto zkoušky ukazují vliv přísady práškovitého pyritu, získaného z prací vody pro surové uhlí, na proces ztekucování uhlí, při kterém se využívá recyklování suspenze. Podmínky a výsledky zkoušek jsou uvedeny v tabulce 2.

Hodnoty, uvedené v tabulce, byly publikovány v měsíčním zpravodaji Solvent Refined Coal (SRC) Process, Monthly Report for the Period March, 1978 společnosti The Pittsburg and Midway Coal Mining Co., publikovaném v dubnu 1978, ministerstvem United States Department of Energy, číslo Contract No. EX-76-C-01-496. FE/496-148 UC-90d, str. 13.

T a b u l k a 2

Zavedené uhlí	Prané pittsburghské		
Jmenovitá doba prodlevy, hodiny	0,99	0,99	1,01
Rychlost zavádění uhlí, kg/h/m ³	339,2	344,0	340,8
Složení suspenze v mísicí nádobě, % hmotnostní uhlí	29,3	29,7	30,0
Recyklovaná suspenze s rozpouštědlem	68,5	69,4	70,0
Přísada - pyrit	2,2	0,9	0,0

pokračování tabulky 2

Zavedené uhlí	Prané pittsburghské		
Složení suspenzní směsi v mísicí nádobě, % hmotnostní uhlí	29,3	29,7	30,0
Tekuté rozpouštědlo o teplotě varu 193 až 454 °C	23,8	20,9	21,5
Produkt o teplotě varu nad 454 °C	26,4	32,7	34,3
Popel z recyklované suspenze	12,4	9,6	7,4
Nerozpustný organický podíl z recyklované suspenze	5,9	6,2	6,8
Pří sada - pyrit ^x)	2,2	0,9	0,0
Rychlost zavádění vodíku % hmotnostní vztaženo na suspenzi	4,61	4,62	4,71
m ³ /kg uhlí	1,83	1,82	1,83
Jmenovitá teplota uhlí v reakční zóně, °C	455,0	455,0	455,0
Tlak, MPa	15,75	15,75	15,75
Výtěžky, % hmotnostní vztaženo na vlhkosti prosté uhlí			
voda reakční	6,8	6,0	5,8
oxid uhelnatý, oxid uhličitý, sirovodík, amoniak	4,5 ^a)	3,8 ^a)	3,2
uhlovodíky s 1 až 4 atomy uhlíku	17,6	17,2	16,6
benzin od C ₅ teplota varu do 193 °C	11,4	9,4	7,3
střední destilát o teplotě varu 193 až 249 °C	7,8	7,9	6,8
těžký destilát, teplota varu od 249 °C do 454 °C	25,5	23,6	23,4
Celkový olej od C ₅ do 454 °C	44,7	40,9	37,5
produkt o teplotě varu nad 454 °C	23,5	27,5	29,8
nerozpustný organický podíl	5,2	5,2	5,9
popel	6,2 ^b)	6,1 ^b)	6,4

pokračování tabulky 2

Zavedené uhlí	Prané pittsburghské		
Celkem	108,5 ^{c)}	106,8 ^{c)}	105,2
Zreagovaný vodík	5,8	5,8	5,2
konverze, procenta	94,5	94,4	93,7

x) pyrit z praní uhlí obsahuje 85 % pyritu, 15 % kamene, 100 % prochází sítí 150 mesh

a) zahrnuje sirovodík z přidaného pyritu

b) opraveno pro popel z přidaného pyritu

c) celek není roven 100 + % vodíku pro přidaný pyrit

Hodnoty v tabulce ukazují, že při ztekucování uhlí za recyklování vznikající suspenze má vstřikování pyritu, získaného z vody pro praní uhlí, větší vliv na proces. Hodnoty ukazují, že 0,0; 0,9 a 2,2 % hmotnostní přidaného pyritu vedou k nízkému výtěžku produktu o teplotě varu nad 454 °C, přičemž tento výtěžek odpovídá 29,8; 27,5 a 23,5 % hmotnostním a výtěžek destilátu s větším počtem atomů uhlíku než 5 je 37,5; 40,9 a 44,7 % hmotnostních. Pyrit má tedy značný příznivý vliv na proces ztekucování uhlí rozpouštědlem, při kterém se využívá recyklování suspenze. Naproti tomu hodnoty v tabulce 1 dokládají, že ani větší množství pyritu nemá značnějšího vlivu na proces, pokud se nevyužívá recyklování suspenze.

Hodnoty v tabulce 1 a 2 tedy dokládají, že použití recyklované suspenze zvyšuje katalytickou účinnost pyritu, zatímco pyrit není katalyticky aktivní, jestliže se přidává i ve větším množství v nepřítomnosti recyklované suspenze.

P ř í k l a d 3

V tomto příkladu se zjišťuje distribuce velikosti částic, vyjádřené jakožto průměr částic v mikrometrech, pyritu a okují z válcoven, přidávaných do procesu ztekucování uhlí ve zkouškách podle příkladu 1 a 2. Zjišťuje se také vliv specifické hmotnosti a distribuce velikosti částic, tvořených minerálním zbytkem obsahujícím anorganické minerály plus nerozpustné organické podíly ze zavedeného uhlí při dvou typických ztekucovacích procesech, při kterých se neprovádí recirkulace suspenze. Konečně se zkoumá distribuce velikosti částic a specifická hmotnost částic minerálního zbytku ze zavedeného uhlí obsažených ve výtoku typického ztekucovacího procesu využívajícího recyklování suspenze. Výsledky všech těchto zkoušek jsou uvedeny v tabulce 3.

T a b u l k a 3

Hmotnostní procento částic menších, než je udaný rozměr

Menší než uvedený rozměr	Okuje jako přísada (práškovitě)	Pyrit jako přísada (práškovitě)	Minerální zbytek ze zavedeného uhlí při procesu bez recyklování suspenze		Minerální zbytek ze zavedeného uhlí při procesu s recyklováním suspenze
průměr v mikrometrech	% hmotnostní	% hmotnostní	A % hmotnostní	B % hmotnostní	% hmotnostní
0,5	0,5	7,0	1,5	2,5	7,0
1,0	1,5	11,0	7,5	8,5	15,0

pokračování tabulky 3

Menší než uvedený rozměr	Okuje jako přísada (práškovitá)	Pyrit jako přísada (práškovitý)	Minerální zbytek ze zavedeného uhlí při procesu bez recyklování suspenze		Minerální zbytek ze zavedeného uhlí při procesu s recyklováním suspenze
průměr v mikro- metrech	% hmotnostní	% hmotnostní	A % hmotnostní	B % hmotnostní	% hmotnostní
2,0	7,5	16,5	25,0	26,0	36,0
3,0	15,0	22,0	43,0	40,0	56,0
4,0	23,0	26,0	55,0	50,0	70,0
5,0	31,0	29,0	63,0	56,0	80,0
8,0	52,5	38,0	72,0	64,0	93,0
10,0	65,0	42,0	73,0	67,0	96,0
20,0	94,0	58,0	77,0	72,0	99,0
30,0	99,0	70,0	79,0	77,0	100,0
Střední specifická hmotnost částic g/cm ³ při teplotě 30 °C					
	5,38	4,17	2,48	2,66	1,90
Specifická hmotnost zkoušené kapaliny g/cm ³ při teplotě 30 °C					
	1,08	1,08	1,08	1,08	1,12

Tabulka 3 ukazuje, že částice okují z válcoven jakožto přísada do procesu ztekucování uhlí při pokusech podle tabulky 1 a 2 mají poněkud větší rozměr a přidané částice pyritu mají mírně větší rozměr, než je typický rozměr částic minerálního zbytku získaného z uhelné vsázky při ztekucovacím procesu bez recyklování suspenze. Tabulka 3 dále ukazuje, že částice minerálního zbytku ze zavedeného uhlí a obsažené ve výtoku z procesu používajícího recyklování suspenze jsou menší než částice minerálního zbytku z uhelné vsázky při procesu, při kterém se nerecykluje suspenze.

Tabulka 3 konečně ukazuje, že největší rozdíl mezi střední specifickou hmotností částic a mezi specifickou hmotností zkoušené kapaliny (která souhlasí se specifickou hmotností ztekuceného uhlí ulpělého na částicích) je v případě přidávaných okujů z válcoven a v případě pyritu, menší rozdíl je v případě minerálního zbytku vznikajícího ze vsázkového uhlí při ztekucování uhlí bez recyklování suspenze a nejmenší rozdíl je v případě minerálního zbytku vznikajícího ze vsázkového uhlí při ztekucování uhlí za recyklování suspenze.

Při použití hydrocyklonu k oddělování malých částic od velkých částic je zapotřebí maximální separační síly při oddělování malých částic majících malý rozdíl specifické hmotnosti od specifické hmotnosti ulpělé kapaliny od velkých částic majících velký rozdíl specifické hmotnosti od specifické hmotnosti ulpělé kapaliny. Hodnoty v tabulce 3 ukazují, že při procese ztekucování uhlí za recyklování suspenze vznikají menší částice mající menší rozdíl specifické hmotnosti od ulpělé kapaliny než při podobném procese, prováděném bez recirkulování suspenze. Hodnoty v tabulce 3 tedy ukazují, že přidané sloučeniny železa mají katalytické působení při zkouškách podle příkladu 2, nikoliv však při zkouškách podle příkladu 1, jelikož recyklování snižuje velikost částic přidaných pevných látek. Recyklování zřejmě podporuje chemickou reakci mezi anorganickými minerálními látkami a sirovodíkem, vodíkem nebo jinými látkami v reakčním prostředí, čímž dochází ke změně složení suspenzovaných potenciálně katalytických částic vedle snižování jejich velikosti s specifické hmotnosti částic.

Při způsobu podle vynálezu se zjistilo, že přidané částice potenciálně katalyticky účinných látek, jako jsou sulfidy železa, které nejsou katalyticky aktivní, nebo jejichž katalytická účinnost je minimální, se vlivem opakovaného recyklování zmenšují a/nebo se chemicky mění a tím se jejich katalytická účinnost silně zvyšuje. Katalytická aktivita pevného katalyzátoru vzrůstá se vzrůstajícím povrchem částic a vnější povrch vzrůstá se zmenšujícím se průměrem částic. Při ztekucovacím procesu, při kterém se využívá jediného průchodu, jsou do procesu zaváděné částice okují z válcoven nebo částice pyritu příliš velké, než aby mohly být katalyticky aktivní. Vlivem opakovaného recyklování při zkouškách podle tabulky 2 se velikosti a specifická hmotnost částic přidaného pyritu zřejmě snižují a s probíhajícími chemickými změnami se částice stávají katalyticky účinnějšími a dokonce mnohem katalyticky účinnějšími než minerální zbytek zaváděný do procesu ztekucování uhlénou surovinou.

Vynález využívá hydrocyklonu ke znásobení tohoto objeveného vlivu recyklování na velikost a na specifickou hmotnost recyklovaných katalyticky účinných částic. Takovéto částice se zvýšenou katalytickou účinností se mohou získat jak ze zavedeného uhlí, tak z katalyticky účinných přísad zavedených do procesu. Hydrocyklon umožňuje výhodné recyklování poměrně malých částic s malým rozdílem specifické hmotnosti od specifické hmotnosti ulpělé kapaliny ke zvýšení koncentrace takových částic v procese.

Recyklování suspenze má tedy kladný vliv na katalytickou účinnost částic do procesu zavedených nebo při procese vznikajících, jak je doloženo v tabulce 3, a při způsobu podle vynálezu se toto příznivé působení ještě zvyšuje.

Jestliže katalytické pevné podíly zahrnují přidaný katalyticky působící minerál nebo obsahují minerální zbytek získaný ze zavedeného uhlí, nebo obsahují obě tyto složky, využívá se při způsobu podle vynálezu objeveného snižování střední velikosti částic těchto pevných látek a tento jev se násobí, čímž se zlepšuje katalytická aktivita pevných částic.

P ř í k l a d 4

Hodnoty v tabulce 2 ukazují, že při ztekucování uhlí za použití vstřikování recyklované suspenze pyritu v různém množství nebo, což je rovnocenné, za recyklování různou rychlostí hydrocyklonového přetoku obsahujícího malé částice minerálního zbytku, dochází ke snižování obsahu produktu o teplotě varu nad 454 °C v mísicí nádobě pro zavedené uhlí. Jelikož se obsah produktu o teplotě varu nad 454 °C v mísicí nádobě pro zavedené uhlí odvozuje přímo z recyklované suspenze a jelikož nerecyklovaný podíl této recyklované suspenze tvoří uhlovodíkovou surovinu pro zplynovací zónu integrovanou se ztekucovací zónou shora popsaným způsobem, projevuje se snížená koncentrace produktu o teplotě varu nad 454 °C v nádobě pro mísení vsázky snížením obsahu produktu o teplotě varu nad 454 °C ve vsázce pro zplynovač. Takové snížení obsahu produktu o teplotě varu nad 454 °C ve vsázce pro zplynovač je vysoce výhodné, jelikož, jak shora uvedeno, vysoká tepelná účinnost integrovaného procesu ztekucování a zplynování vyžaduje nižší výtěžek produktu o teplotě varu nad 454 °C, což je jinak někdy dosažitelné z procesu ztekucování uhlí za snížené čerpatelnosti suspenze.

Hodnoty v tabulce 2 tedy udávají, že se způsobu podle vynálezu může použít s vysokou výhodou pro integrovaný způsob ztekucování a zplynování uhlí, při kterém se určitá část suspenze produktu o teplotě varu nad 454 °C recykluje a zbylá tvoří vsázku do zplynovače.

Při způsobech podle známého stavu techniky recyklovaná suspenze a suspenze zaváděná do zplynovače obsahují alikvotní rozdělení velikosti částic. Při způsobu podle vynálezu se však suspendované částice v suspenzi produktu o teplotě varu nad 454 °C alespoň částečně dělí podle velikosti částic, přičemž podíl recyklované suspenze je poměrně bohatší na menší částice a podíl suspenze, zaváděné do zplynovače, je poměrně bohatší na větší částice ve srovnání s rozdělením velikosti částic v nedělené produkované suspenzi. Toto rozdělení

částic suspenze podle velikosti umožňuje novým způsobem v integrovaném procesu ztekucování a zplynování snížit výtěžek produktu o teplotě varu 454 °C.

Na obr. 2 je schéma integrovaného procesu ztekucování a zplynování využívajícího shora popsaných výhod.

Práškovité mokré surové uhlí se vede potrubím 1 do předsoušecí zóny 2 k předsoušení uhlí. Popřípadě se může také potrubím 112 zavádět mokré surové uhlí, které vytváří poměrně malé částice minerálního zbytku po rozpouštění. Teplo se do zóny 2 k předsoušení uhlí zavádí potrubím 3 a vodní pára, získaná vysoušením uhlí, se odvádí potrubím 4. Částečně vysušené uhlí se vede potrubím 5 do směšovací nádoby 6, ve které se míchá míchadlem 7. Do směšovací nádoby 6 se popřípadě potrubím 114 může zavádět přísada katalyzátoru, jako je například pyrit, jejíž částice mají menší průměr než při procesu vznikající minerální zbytek nebo jejíž částice se zmenší, přičemž se tato přísada zavádí buď do jednoho nebo do obou zaváděných druhů uhlí. Směšovací nádoba 6 se udržuje pod tlakem vodního sloupce 7 600 Pa. Teplota ve směšovací nádobě 6 se udržuje na 150 až 260 °C. Teplo se zavádí do směšovací nádoby 6 prostřednictvím horké recyklované suspenze obsahující rozpouštědlo, zaváděné potrubím 14. Recyklovaná suspenze v potrubí 14 je v podstatě prostá uhlovodíků vroucích při teplotě nižší, než je teplota ve směšovací nádobě 6. Ve směšovací nádobě 6 dojde v podstatě k dokonalému vysušení uhlí. Vodní pára, vytvořená při sušení zavedeného uhlí spolu s jinými plyny se odvádí potrubím 8 do zóny 2 k získání tepla. Teplo se v zóně 2 získá pomocí chladicí kapaliny, jako je voda zaváděná do bojleru, vedená potrubím 10. Kondenzát se ze zóny 2 odvádí potrubím 11, zatímco sirovořík a jakékoliv stržené uhlovodíkové plyny se odvádějí potrubím 12.

Asi 1,5 až 4 díly hmotnostní recyklované suspenze na jeden díl suchého zavedeného uhlí se zavádí do směšovací nádoby 6 potrubím 14. Suspenze odváděná ze směšovací nádoby 6 potrubím 16 je v podstatě prostá vody a má kontrolovaný obsah pevných látek. Suspenze se v potrubí 16 čerpá pístovým čerpadlem 18 a mísí se s recyklovaným vodíkem zaváděným potrubím 20 a s upravovacím vodíkem zaváděným potrubím 22 před zavedením do válcovité předehřívací pece 22, ze které se odvádí potrubím 24 do rozpouštěcí zóny 26.

Teplota reakčních složek ve výstupním potrubí 24 z předehříváče je asi 371 až 404 °C. Při této teplotě je uhlí částečně rozpuštěno v recyklovaném rozpouštědle, částice minerálního zbytku jsou uvolněny z uhlénné matrice a právě začínají exotermní hydrogenační a hydrokrakovací reakce. Zatímco teplota suspenze postupně vzrůstá po délce válcovité předehřívací pece 22 má suspenze v rozpouštěcí zóně 26 obecně rovnoměrnou teplotu. Teplo, vznikající hydrogenačními a hydrokrakovacími reakcemi v rozpouštěcí zóně 26, zvyšuje teplotu reakčních složek na 339 až 466 °C. Rychle chladicí vodík, zaváděný potrubím 28 se vstřikuje do rozpouštěcí zóny 26 na četných místech k řízení reakční teploty a k předcházení napadání v důsledku exotermních reakcí. Celkové množství vodíku na suché zavedené uhlí odpovídá 1,24 m³ na kilogram.

Výtok z rozpouštěcí zóny 26 se odvádí potrubím 29 do separačního systému 30 pro páru a kapalinu. Horké páry, odváděné z hlavy separačního systému 30 se ochlazují v sérii výměníků tepla a v neznázorněném přídavném stupni oddělování páry od kapaliny a odvádějí se potrubím 32. Kapalný destilát ze separačního systému 30 se vede potrubím 34 do frakcionátoru 36 pracujícího za tlaku okolí. Nekondenzovaný plyn v potrubí 32 obsahuje nezureagovaný vodík, metan a jiné lehké uhlovodíky a sirovořík a oxid uhličitý. Získaný sirovořík se převádí na elementární síru, která se z procesu odvádí potrubím 40.

Část vyčištěného plynu se vede potrubím 42 pro další zpracování v kryogenním separátoru 44 pro oddělení co nejvíce metanu a etanu jakožto dálkového plynu, který se vede potrubím 46 a pro oddělení propanu a butanu jakožto plynu LPG, který se odvádí potrubím 48. Vodík, vyčištěný na 90% čistotu, se v potrubí 50 mísí se zbylým plynem po odstranění kyselých plynů v potrubí 52 a představuje recyklovaný vodík pro proces.

Zbylá suspenze ze separačního systému 30 se vede potrubím 55 a rozděluje se do potrubí 56 a 57. Produkt z potrubí 56 obsahuje první recyklovaný produkt a sestává z rozpouštědla, z normálně pevného ztekuceného uhlí a z katalyticky působícího minerálního zbytku. Produkt z potrubí 56 obsahuje asi 5 až 40 % hmotnostních minerálního zbytku. Částice minerálního zbytku v produktu z potrubí 56 mají střední průměr asi 1 až 10 mikrometrů. Na jeden hmotnostní díl suchého zavedeného uhlí připadá 0,2 až 4 hmotnostní díly produktu z potrubí 56. Z nerecyklované suspenze, vedené potrubím 57, se vede část potrubím 58 do frakcionátoru 36, pracujícího za tlaku okolí, pro oddělení většího podílu suspenze vznikající při procesu. Jiný podíl nerecyklované suspenze se vede potrubím 59 do hydrocyklonu 60 tangenciálním způsobem a v hydrocyklonu 60 se dělí na přetok chudý pevnými částicemi a odváděný potrubím 61 a na spodní produkt bohatý pevnými částicemi a odváděný potrubím 62.

Přetok chudý pevnými částicemi obsahuje asi 0,2 až 10 % hmotnostních minerálního zbytku majícího poloměr částic asi 0,5 až 5 mikrometrů. Na jeden hmotnostní díl suchého zavedeného uhlí připadá asi 0,2 až 4 hmotnostní díly přetoku odváděného potrubím 61. Suspenze z potrubí 56 a 61 se buď spojují v potrubí 14 pro recyklování do směšovací nádoby 6, jak shora uvedeno, nebo se do směšovací nádoby 6 recyklují odděleně. Suspenze v potrubí 56 a 61 mají vyšší teplotu, než je teplota ve směšovací nádobě 6, takže se jejich teplem odstraňuje v podstatě veškerá voda ze zavedeného uhlí do směšovací nádoby 6.

Produkty v potrubí 57 a 62 se spojují v potrubí 58 a zavádějí se do frakcionátoru 36 pracujícího za tlaku okolí. Suspenze se ve frakcionátoru 36 destiluje za tlaku okolí, z hlavy se odvádí těžký benzin potrubím 63, střední destilát se odvádí potrubím 64 a ze dna se odvádí produkt potrubím 66. Produkt ze dna se potrubím 66 zavádí do vakuové destilační věže 68. Získaná směs palivového oleje se z frakcionátoru 36 pracujícího za tlaku okolí odvádí potrubím 64 a střední destilát se z vakuové destilační věže 68 odvádí potrubím 70 jakožto hlavní podíl palivového oleje a zavádí se do potrubí 72.

Produkt ze dna vakuové destilační věže 68 obsahuje veškeré normálně pevné ztekucené uhlí, nerozpouštěné organické látky a anorganické podíly a je v podstatě prostý jakéhokoliv kapalného destilátu o teplotě varu 193 až 454 °C a uhlovodíkových plynů; odvádí se potrubím 74 přímo do parciální oxidační zplynovací zóny 76. Kyslík prostý dusíku se pro parciální oxidační zplynovací zónu 76 připravuje v kyslíkové jednotce 78 a vede se do parciální oxidační zplynovací zóny 76 potrubím 80. Pára se do parciální oxidační zplynovací zóny 76 dodává potrubím 82. Minerální podíl ze zavedeného uhlí potrubím 1 a 112 a pyrit dodávaný potrubím 114 se z procesu odvádějí v podobě inertní strusky potrubím 84, které vychází ze dna parciální oxidační zplynovací zóny 76.

Syntézní plyn se produkuje v parciální oxidační zplynovací zóně 76, jeho část se vede potrubím 86 do konverzní reakční zóny 88 pro konverzi, při které se vodní pára a oxid uhelnatý převádějí na vodík a oxid uhličitý, načež se v zóně 89 pro odstraňování kyselých plynů oddělí sirovodík a oxid uhličitý. Vodík vyčištěný na 90 až 100% čistotu se pak stlačuje na provozní tlak kompresorem 90 a vede se potrubím 92 jakožto upravovací vodík do válcovité předehřívací pece 22 a do rozpouštěcí zóny 26.

Účinnost procesu se zlepší, jestliže je množství syntézního plynu, produkovaného v parciální oxidační zplynovací zóně 76, dostatečné nejen k dodávání veškerého potřebného molekulárního vodíku pro proces, ale také pro dodávání 5 až 100 % veškerého tepla a energie pro proces bez metanace nebo jiného konverzního stupně. Za tímto účelem se část syntézního plynu, který se nevede do konverzního reaktoru, zavádí potrubím 94 do jednotky 96 pro odstraňování kyselých plynů, kde se z něho odstraní sirovodík a oxid uhličitý. Po odstranění sirovodíku splňuje syntézní plyn požadavky na palivo z hlediska hygieny ovzduší, zatímco odstraněním oxidu uhličitého stoupá tepelný obsah syntézního plynu, takže se může dosahovat vyššího spalného tepla.

Vyčištěný syntézní plyn se vede potrubím 98 do bojleru 100. Bojler 100 je vybaven

prostředky pro spalování syntézního plynu jakožto paliva. Do bojleru 100 se potrubím 102 zavádí voda, převádí se na páru a vede se potrubím 104 k dodávání technologické energie, jako je pohon pístového čerpadla 18.

Zvláštní proud syntézního plynu z jednotky 26 pro oddělování kyselých plynů se vede potrubím 106 do válcovité předehřívací pece 22, kde se ho využívá jakožto paliva.

Podobně se syntézního plynu může použít v kterémkoliv jiném místě procesu, kde je zapotřebí paliva. Jestliže syntézní plyn nedodává veškeré palivo pro proces, může se zbylé palivo a potřebná energie pro proces dodávat z jakéhokoliv nepremíového paliva připraveného přímo ve ztekucovací zóně. Jestliže je to ekonomičtější, může se část energie nebo veškerá energie pro proces, která se neodvozuje od syntézního plynu, dodávat z venkovního zdroje, který není znázorněn; takovou energií je například elektrická energie.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Integrovaný způsob zpracování uhlí, při kterém se zavádí uhlí s obsahem minerálních látek, vodík, recyklovaný produkt o teplotě varu 193 až 454 °C, recyklovaný produkt o teplotě varu nad 454 °C a recyklovaný minerální zbytek do reakční zóny prosté pevné vrstvy přidaného katalyzátoru, přičemž v reakční zóně reaguje uhlovodíkový materiál za vzniku směsi obsahující uhlovodíkové plyny, produkt o teplotě varu do 454 °C, produkt o teplotě varu nad 454 °C a suspendovaný minerální zbytek, produkt z reakční zóny se vede do separátoru plynné a kapalné fáze, z jehož hlavy se odvádí vodík, uhlovodíkové plyny a těžký benzin o teplotě varu až 193 °C a oddělují se tak od zbylé suspenze obsahující produkt o teplotě varu 193 až 454 °C, produkt o teplotě varu nad 454 °C a suspendovaný minerální zbytek, vyznačený tím, že se první podíl této zbytkové suspenze zavádí zpět do reakční zóny, druhý podíl této zbytkové suspenze se zavádí do separační zóny zahrnující vakuovou destilaci a třetí podíl této zbytkové suspenze se zavádí do hydrocyklonu, přičemž se z hlavy hydrocyklonu odvádí suspenze obsahující produkt o teplotě varu 193 až 454 °C, a produkt o teplotě varu nad 454 °C obsahující částice suspendovaného minerálního zbytku o menším středním průměru, než mají částice prvního podílu zbytkové suspenze, tento přetok z hydrocyklonu se vrací do reakční zóny, ze dna hydrocyklonu se odvádí suspenze obsahující produkt o teplotě varu 193 až 454 °C, produkt o teplotě varu nad 454 °C s částicemi suspendovaného minerálního zbytku o větším středním průměru ve srovnání se středním průměrem ve srovnání se středním průměrem částic prvního podílu suspenze, tato suspenze ze dna hydrocyklonu se zavádí do separační zóny, kde se produkt o teplotě varu 193 až 454 °C oddělí vakuovou destilací od suspenze obsahující produkt o teplotě varu nad 454 °C a minerální zbytek, který se zavádí do zplynovací zóny, kde se konvertuje na vodík, který se zavádí do reakční zóny.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že zplynovací zóna produkuje také syntézní plyn využívaný v procesu jakožto palivo.

3. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že průměr částic suspendovaného minerálního zbytku v prvním podílu zbytkové suspenze je 1 až 10 mikrometrů a střední průměr částic suspendovaného minerálního zbytku v přetokové suspenzi je menší a je 0,5 až 5 mikrometrů.

4. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že přetoková suspenze obsahuje méně než alikvotní hmotnostní podíl pevných částic a suspenze ze dna hydrocyklonu obsahuje více než hmotnostní podíl pevných látek ve srovnání s hmotnostním podílem pevných látek ve třetím podílu zbytkové suspenze.

5. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že třetí podíl zbytkové suspenze představuje 10 až 75 % hmotnostních zbytkové suspenze jako celku.

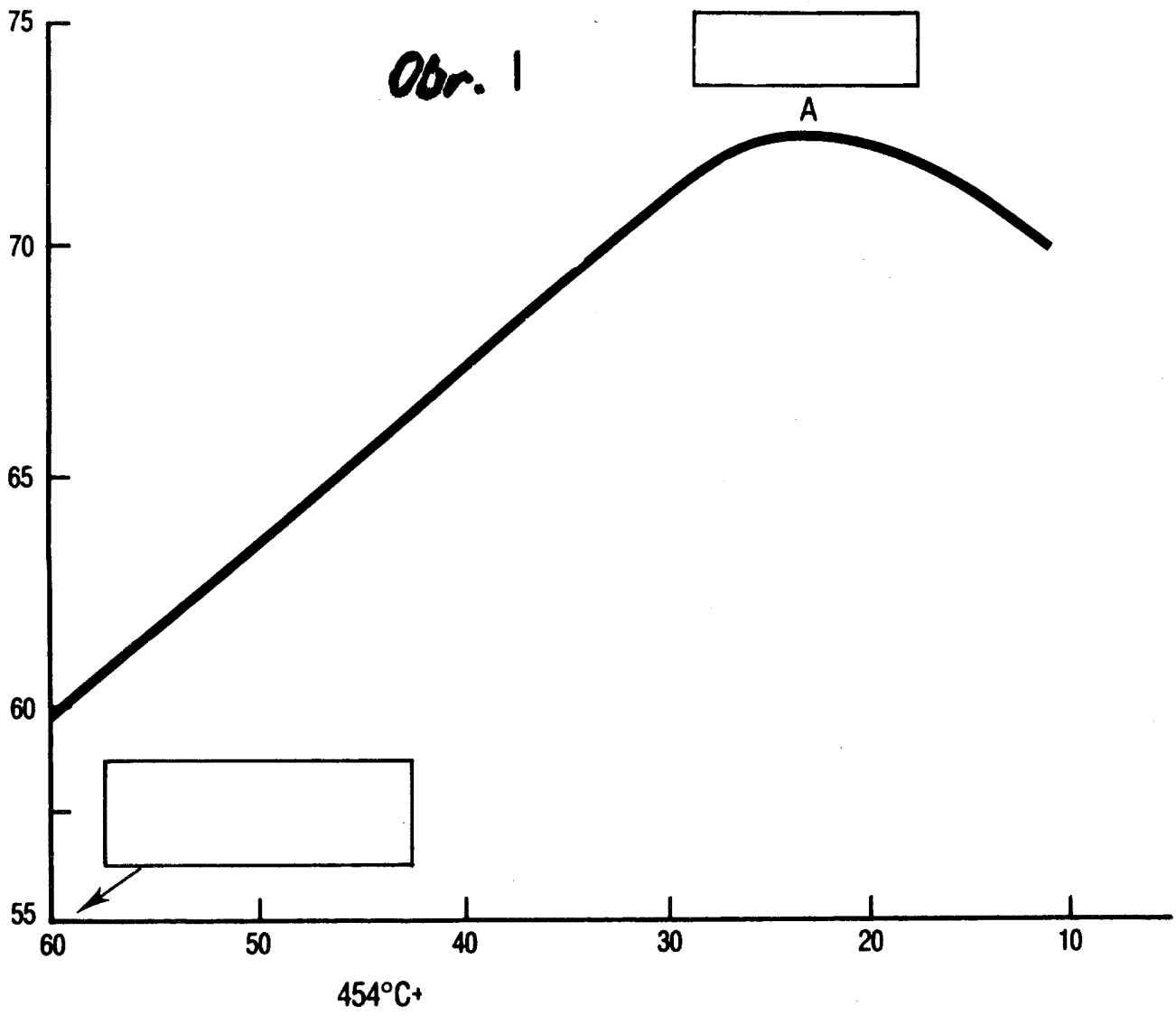
6. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že zbytková suspenze obsahuje 5 až 40 % hmotnostních pevných látek.

7. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že přetoková suspenze z hydrocyklonu obsahuje 0,2 až 20 % hmotnostních pevných látek.

8. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že vsázkové uhlí obsahuje alespoň 15 % a s výhodou alespoň 20 % hmotnostních anorganických minerálních látek vztaženo na hmotnost suchého uhlí.

2 listy výkresů

222294



222294

Obv. 2

