



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

200175

(11)

(B2)

(51) Int. Cl.³
C 10 L 9/04

(22) Přihlášeno 12 12 74

(21) (PV 8518-74)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 12 12 73
(423903) Spojené státy americké

(40) Zveřejněno 30 11 79

(45) Vydáno 15 07 83

(72)

Autor vynálezu

SZE MORGAN C., UPPER MONTCLAIR a SNELL GEORGE J., FOROS
(Sp. st. a.)

(73)

Majitel patentu

THE LUMMUS COMPANY, BLOOMFIELD (Sp. st. a.)

(54) Způsob výroby syntetického paliva z uhlí zbaveného popela

1

Vynález se týká způsobu výroby syntetického paliva, zejména pak způsobu výroby syntetického paliva z uhlí.

Uhlí se může přeměnit v cenné produkty tím, že se podrobí extrakci rozpouštědlem, popřípadě za použití vodíku, čímž se získá směs uhelného extraktu a nerozpuštěného uhelného zbytku.

Pokusy nalézt účinný způsob pro přeměnu uhlí v produkty typu ropy nebyly obecně úspěšně vzhledem k potížím s účinným a hospodárným oddělováním nerozpustných zbytků a účinným hospodárným přidáváním vodíku k uhlí, obsahujícímu malé množství vodíku. Tak například pro přeměnu živičného uhlí nízké hustoty v syntetické palivo se atomový poměr vodíku k uhlí musí zvýšit z asi 0,79 na přibližně 1,8.

Účelem vynálezu proto je poskytnout nový a zlepšený způsob výroby syntetického paliva.

Jiným účelem vynálezu je poskytnout nový a zlepšený způsob výroby syntetického paliva z uhlí.

Tyto i další cíle vynálezu vyplnou z dále uvedeného popisu vynálezu.

Podle vynálezu se syntetické palivo vyrobí z uhlí nejprve hydrogenací uhlí v přítomnosti rozpouštědla pro zkapalnění uhlí k dosažení jeho zkapalnění, přičemž pouze část

2

celkového množství vodíku, potřebného k vyrobení syntetického paliva, se spotřebuje při této počáteční hydrogenaci. Účelem počáteční hydrogenace je zkapalnění uhlí a/nebo dosažení optimálního odpopelení. Kapalným uhelným produktem z počáteční hydrogenace se potom zbaví popelovin a kapalným uhelným produktem, prakticky prostým popelovin, se pak podrobí druhé hydrogenaci, při níž se použije dostatečného množství vodíku k získání syntetického surového paliva. Celkové množství vodíku, potřebné pro výrobu syntetického paliva z uhlí, se tedy přidá ve dvou stupních, přičemž se zkapalněný uhelný produkt zbaví popelovin mezi oběma těmito stupni a v prvním stupni se provede hydrogenační zkapalnění uhlí.

Je tedy předmětem vynálezu způsob výroby syntetického paliva z uhlí, zbaveného popelovin, zahrnující první a druhý hydrogenační stupeň v přítomnosti rozpouštědla za zvýšené teploty a tlaku, kterýžto způsob se vyznačuje tím, že se hydrogenace v prvním stupni provádí za spotřeby vodíku v množství od 154 do 468,5 m³/t, tuhé podíly se mezi oběma stupni oddělí od kapalných podílů gravitačním usazováním v přítomnosti pomocného kapalného rozpouštědla o charakterizačním faktoru K_{WN} v rozmezí od 9,75 do 12,5, o 5% obj. destilační teplotě v roz-

mezi 121 až 315,5 °C a o 95% obj. destilační teplotě v rozmezí 176,5 až 454,5 °C za tlaku 0,1 MPa, načež se kapalně podíly přivádějí do druhého hydrogenačního stupně.

Počáteční hydrogenace uhlí v přítomnosti rozpouštědla pro zkapalnění uhlí může být katalytická nebo nekatalytická; výhodně se používá katalytického hydrogenačního zkapalňování. Jako příklad vhodných katalyzátorů je možno uvést molybdenan kobaltu, molybdenan niklu, sirník wolframu-niklu, sirník wolframu atd., obvykle nanesený na kysličníku hlinitém nebo na směsi kysličníku křemičitého a kysličníku hlinitého, přičemž výhodným katalyzátorem je molybdenan kobaltu nebo niklu nanesený na kysličníku hlinitém nebo na směsi kysličníku křemičitého a kysličníku hlinitého. Katalytické zkapalnění se může provádět kterýmkoliv ze známých postupů, včetně postupů, při nichž se katalyzátor přidává v práškové formě, v podobě pevného lože, v podobě fluidního lože nebo v podobě vířivého lože. Výhodně se používá vzhůru strhávaného fluidního nebo vířivého lože.

Počáteční hydrogenační zpracování se obvykle provádí při teplotě v rozmezí od asi 343 do asi 482 °C, s výhodou od 399 do 453 stupňů Celsia a za přetlaku od asi 3,43 do asi 27,46 MPa, při parciálním tlaku vodíku od asi 3,43 do 20,59 MPa a při prosazení kapaliny v rozmezí od 0,5 do 4,0 za 1 hodinu. Výše uvedené podmínky jsou uvedeny pouze jako příklad a volba optimálních podmínek se bude řídit stavem při praktickém provozu.

Jak výše uvedeno, je účelem počáteční hydrogenace zkapalnění uhlí a proto je spotřeba vodíku omezena v prvním stupni na 154,3 až 468,5 m³/t uhlí (počítáno bez vlhkosti a popelovin), výhodně na nanejvýš 375 m³/t uhlí, počítáno bez vlhkosti a popelovin. Obvykle bývá spotřeba vodíku v prvním stupni v rozmezí 125 až 375 m³/t uhlí, počítáno bez vlhkosti a popelovin.

Nerozpustné podíly se od zkapalněného uhelného produktu výhodně oddělí použitím pomocného kapalného rozpouštědla, u něhož je obsah aromátů nižší než u zkapalňovacího rozpouštědla, aby se usnadnilo oddělení nerozpustných podílů a aby se získal kapalný uhelný extrakt, prakticky prostý nerozpustných podílů.

Kapalinou, které se používá k usnadnění oddělování nerozpustných podílů od zkapalněného uhelného produktu, je obvykle uhlovodíková kapalina mající charakterizační faktor K_{WN} v rozmezí od asi 9,75 do 12,5, přičemž charakterizační K_{WN} je dán vztahem

$$K_{WN} = \frac{\sqrt[3]{T_B}}{G} \times 1,216,$$

kde

T_B znamená molární průměrnou teplotu varu kapaliny (K) a

G znamená specifickou hmotnost kapaliny (15 °C/15 °C).

Charakterizační faktor (K_{WN}) je kriteriem poměrného obsahu aromatických a parafických uhlovodíků v ropných frakcích, jak je to popsáno Watsonem a Nelsonem v časopisu Ind. Eng. Chem., 25, str. 880 (1933), přičemž směsi s větším obsahem nasycených uhlovodíků mají vyšší hodnotu charakterizačního faktoru K_{WN} . Pomocným kapalným rozpouštědlem, kterého se při tomto způsobu používá, je kapalina, jejíž charakterizační faktor K_{WN} je vyšší než 9,75 a která má též menší obsah aromatických uhlovodíků než zkapalňovací rozpouštědlo; Například charakterizační faktor K_{WN} pomocného kapalného rozpouštědla má hodnotu, která je zpravidla nejméně o 0,25 vyšší, než hodnota charakterizačního faktoru K_{WN} zkapalňovacího rozpouštědla.

V následující tabulce jsou uvedeny charakterizační faktory různých látek:

T a b u l k a

Anthracen	8,3
naftalen	8,4
destilát kamenouhelného dehtu s destilačním rozmezím 218 až 260 °C	8,8
287,5 až 482 °C	9,1
315,5 až 482 °C	9,0
205 až 232 °C	9,4
benzen	9,8
tetrahydronaftalen	9,8
o-xylen	10,3
dekahydronaftalen	10,6
cyklohexan	11,0
petrolej s destilačním rozmezím 218 až 260 °C	11,9
n-dodecylbenzen	12,0
oligomery propylenu (pentamer)	12,2
ceten	12,8
tridekan	12,8
n-hexan	12,9
hexadekan nebo cetan	13,0

Kapalina, které se používá k usnadnění oddělení nerozpustných podílů, je dále charakterizována 5% obj. destilační teplotou nejméně asi 121 °C a 95% obj. destilační teplotou nejméně asi 176,5 °C a nanejvýše asi 399 °C. Pomocné kapalně rozpouštědlo má 5% obj. destilační teplotu s nejméně 155 °C a s výhodou nejméně 205 °C. 95% obj. destilační teplota je s výhodou nanejvýš asi 315,5 stupňů Celsia. Velmi výhodné pomocné kapalně rozpouštědlo má 5% obj. destilační teplotu nejméně asi 218 °C a 95% obj. destilační teplotu nejvýše asi 260 °C. Pomocným kapalným rozpouštědlem může být uhlovodík, například tetrahydronaftalen, v kterémžto případě jsou 5% obj. a 95% obj. destilační teploty shodné, to jest, uhlovodík má jedinou teplotu varu. V takovém případě musí být teplota varu uhlovodíku nejméně asi 176,5 °C, aby byl splněn požadavek, že 5% obj. destilační teplota má být nejméně asi

121 °C a 95% obj. destilační teplota nejméně asi 176,5 °C. Výhodně je však pomocným kapalným rozpouštědlem směs uhlovodíků, v kterémžto případě 5% obj. a 95% obj. destilační teploty nejsou shodné.

5% obj. a 95% obj. destilační teploty se mohou vhodně stanovit postupem podle ASTM č. D 86-67 nebo D 1160, přičemž postup podle D 86-67 je výhodný u kapalin, jejichž 95% obj. destilační teplota je pod 315,5 °C a postup podle D 1160 je výhodnější pro kapaliny, jejichž 95% obj. destilační teplota je nad 315,5 °C. Metody stanovení těchto teplot jsou známy a není třeba podrobnějších údajů k plnému porozumění vynálezu. Uvedené teploty jsou přepočteny na atmosférický tlak.

Jako příklady těchto kapalin je možno uvést petrolej nebo petrolejové frakce z parafinických rop nebo ze směsí rop z různých zdrojů, střední destiláty, lehké plynové oleje a frakce plynových olejů pocházejících z parafinických rop nebo ze směsí rop z různých zdrojů, alkylbenzeny s postranními řetězci obsahujícími nejméně 10 atomů uhlíku, parafinické uhlovodíky s nejméně 12 atomy uhlíku, bílé oleje nebo frakce bílého oleje odvozené od surových rop, α -olefiny s nejméně 12 atomy uhlíku, plně hydrogenované naftaleny a substituované naftaleny, oligomery propylenu (pentamer a vyšší oligomery), tetrahydronaftalen, frakce těžkého benzínu atd., nejvýhodnějšími kapalinami jsou petrolejové frakce, bílé oleje, plně hydrogenované naftaleny, substituované naftaleny a terahydronaftalen.

Množství pomocného kapalného rozpouštědla, použitého pro usnadnění oddělení nerozpustných podílů od zkapalněného uhelného produktu, se bude měnit podle druhu použité kapaliny, rozpouštědla pro zkapalňování uhlí, uhlí použitého jako výchozí materiál a způsobu, jakým se provede zkapalnění. Jak je odborníkům zřejmé, má být množství použitého pomocného kapalného rozpouštědla co nejmenší, aby se co nejvíce snížily provozní náklady. Bylo zjištěno, že použitím kapaliny o řízeném obsahu aromatických uhlovodíků ve shodě s vynálezem je možno požadované oddělení nerozpustných podílů provést s velmi malým množstvím pomocného kapalného rozpouštědla. Obvykle je hmotnostní poměr pomocného kapalného rozpouštědla k uhelnému roztoku v rozmezí přibližně 0,2 : 1 až asi 3,0 : 1, s výhodou v rozmezí od asi 0,3 : 1 do asi 2,0 : 1, a zejména pak v rozmezí od asi 0,3 : 1 do asi 1,5 : 1. Při použití výhodného pomocného kapalného rozpouštědla, kterým je petrolejová frakce s 5% obj. a 95% obj. destilační teplotou 218 a 260 °C se hmotnostní poměry pomocného kapalného rozpouštědla k uhelnému roztoku v rozmezí od 0,4 : 1 do 0,6 : 1 ukázaly být obzvlášť výhodnými. Je však třeba poznamenat, že je možno použít většího množství pomocného kapalného rozpouštědla, avšak použití takovýchto větších

množství není ekonomické. Kromě toho může mít použití nadbytku pomocného kapalného rozpouštědla za následek vysrážení nebo oddělení nadměrného množství žádoucích uhelných derivátů z uhelného extraktu. Zejména se při zvýšení použitého množství pomocného kapalného rozpouštědla oddělí od uhelného roztoku větší množství popelovin, avšak toto větší oddělení popelovin je doprovázeno zvětšeným oddělením požadovaných uhelných produktů z uhelného roztoku. Použití výše popsaných pomocných kapalných rozpouštědel nejen umožňuje použít poměrně malých množství rozpouštědla, avšak kromě toho je možno účinně oddělit popeloviny od uhelného roztoku, například v množstvích větších než 99 %, aniž dochází k nadměrným ztrátám na požadovaných produktech.

Zejména může uhlí, jako například dehtovité, obsahovat asi 5 až asi 10 % nerozpustného materiálu jako je fusain, počítáno bez vlhkosti a popelovin, takže se při způsobu podle vynálezu ztrácí přibližně 5 až 10 % uhlí, počítáno bez vlhkosti a popelovin. Při získávání uhelných produktů rozpouštěcím postupem se případná ztráta produktu měří množstvím produktu o teplotě varu nad 455 stupňů Celsia, které se z uhlí nezíská, poněvadž je to tato frakce, která zahrnuje nerozpustné uhelné látky, například fusain, která se nedá získat zpět ze zbylých pevných produktů po odpopelení uhlí. Při postupu podle vynálezu je možno, počítáno na uhelnou surovinu bez popele a vlhkosti, udržet ztráty produktu, představované složkami o teplotě varu nad 455 °C (počítáno bez popelovin) na hodnotě nanejvýše 30 % hmot., a s výhodou nanejvýše asi 25 % hmot. Obvykle činí ztráty produktů o teplotě varu nad 455 °C přibližně 10 až asi 25 % hmot., počítáno na uhlí bez popelovin a vlhkosti. Nadto obsahuje čistý uhelný produkt (extrahovaná uhlíkatá hmota, nezahrnující pomocné kapalně rozpouštědlo, zkapalňovací rozpouštědlo a vzniklé plyny), v dalším nazývaný „uhelný produkt“, méně než asi 0,5 procent hmot. nerozpustných podílů. Specifické množství nerozpustných podílů, které smí zůstat v uhelném produktu, závisí na předepsaném obsahu v produktu; proto se reguluje odpopelování, aby se vyhovělo předepsaným požadavkům. Výroba uhelného produktu, majícího nanejvýš 0,05 % hmot. nerozpustných podílů, z illinoiského typu uhlí č. 6 odpovídá více než 99% odstranění popelovin, avšak, jak je odborníkům zřejmé, procento odstraněných popelovin k získání uhelného produktu, majícího požadované minimální množství nerozpustných podílů, závisí na původním obsahu popelovin v uhlí. Tak se v souhlase s vynálezem přidává pomocné kapalně rozpouštědlo k uhelnému roztoku ve výše popsaném množství, aby se získal uhelný produkt, v němž je nerozpustný podíl přítomen v množství nanejvýš 0,05 % hmot., přičemž ztráta produktu o teplotě

varu nad 455 °C činí přibližně 10 až asi 20 procent hmot., počítáno na uhlí bez vlhkosti a popelovin; to znamená, že přibližně 70 až 90 % hmot. nasazené uhelné suroviny, počítáno na uhlí bez vlhkosti a popelovin, se získá buď jako plynný nebo kapalný produkt.

Pomocné kapalně rozpouštědlo se rovněž může připravit smísením materiálu, majícího charakterizační faktor pod 9,75, s materiálem, majícím charakterizační faktor nad 9,75, za předpokladu, že směs má jednak charakterizační faktor nad 9,75, jednak výše uvedené parametry, týkající se příslušných teplot varu. Použití směsi představuje vhodný způsob, jak regulovat charakterizační faktor.

Při další obměně může být pomocným kapalným rozpouštědlem rozpouštědlo, vyrobené hydrogenačním zpracováním části získaného uhelného produktu.

Oddělování nerozpustných podílů z uhelného extraktu se zpravidla provádí při teplotě v rozmezí přibližně 149 až 315,5 °C, s výhodou v rozmezí přibližně 176,5 až 260 °C a při přetlaku až asi 3,43 MPa, s výhodou při přetlaku až asi 2,06 MPa. Je ovšem možné pracovat i za vyšších tlaků, avšak použití nižších tlaků je výhodnější. Nerozpustné podíly se s výhodou oddělí usazováním, přičemž se uhelný extrakt, prakticky prostý nerozpustných podílů, získává jako přetok a nerozpustné podíly jako dolní proud. Při takovémto usazování má být množství dolního proudu co nejmenší, aby se co nejvýše snížily ztráty těžších produktů v dolním proudu. Nastavení velikosti dolního proudu k dosažení požadovaných výsledků je záležitostí zkušené obsluhy. Obvykle je velikost dolního proudu v rozmezí 20 až asi 25 % hmot. z celkově přiváděného množství (zkapalněný produkt a pomocné kapalně rozpouštědlo). Doba setrvání při usazování činí obvykle 0,5 až 6 hodin, s výhodou 0,5 až 3,0 hodiny.

Ačkoliv se popeloviny oddělují od uhelného roztoku s výhodou za použití pomocného kapalně rozpouštědla, jak výše popsáno, je ovšem možno provést odpopelení jinými postupy, jako je filtrace, odstředění atd., ovšem s méně efektivními výsledky.

Veškerý čistý zkapalněný uhelný produkt prostý popelovin nebo jeho část se pak použije jako výchozí surovina pro druhé hydrogenační zpracování na syntetické palivo. Obvykle tvoří výchozí surovina pro druhé hydrogenační zpracování čistý zkapalněný uhelný produkt prostý popelovin o teplotě varu nad 149 °C, avšak je samozřejmě možno použít také jen části tohoto produktu jako výchozí suroviny pro druhý stupeň, a tato část může sestávat ze složek, majících teploty varu v celém rozmezí teplot varu uhelného produktu, nad 149 °C nebo pouze v části takovéhoho rozmezí.

Kapalný uhelný zkapalněný produkt, prostý popelovin, se tak podrobí druhému hydrogenačnímu stupni, kde se přiváděná su-

rovina hydrogenuje a/nebo hydrogenačně krakuje k získání syntetického surového paliva. Ve druhém hydrogenačním stupni činí spotřeba vodíku přibližně 234,2 až 624 m³/t původně použitého uhlí, počítáno bez vlhkosti a popelovin, přičemž specifická spotřeba vodíku závisí na požadované aromatickosti syntetického surového produktu. Tak například, má-li se vyrobit surové palivo mající atomový poměr vodíku k uhlíku přibližně 1,8, činí spotřeba vodíku obvykle 468,5 až 624 m³/t původního uhlí, počítáno bez vlhkosti a popelovin. Požaduje-li se aromatictější syntetické palivo, bude spotřeba vodíku v rozmezí 212 až 468,5 m³/t původního uhlí, počítáno bez vlhkosti a popelovin. Spotřeba vodíku se snadno reguluje nastavením prosazení a/nebo teploty a volba optimálních podmínek v tomto ohledu je záležitostí odborné obsluhy.

Druhé hydrogenační zpracování se provádí v přítomnosti vhodného katalyzátoru, jakým jsou například kovy 5. až 8. podskupiny periodické soustavy prvků. Výhodným je katalyzátor obsahující kysličník nebo sírnik kovu 6. skupiny, například molybden, v kombinaci s kysličníkem nebo sírnikem kovu přechodové skupiny, jako je například kobalt nebo nikl. Jako příklad je možno uvést molybdenan kobaltu nebo niklu na kysličníku hlinitém nebo směsi kysličníku křemičitého s kysličníkem hlinitým, sírnik niklu-wolframu na kysličníku hlinitém nebo směsi kysličníku křemičitého s kysličníkem hlinitým apod. Obzvlášť výhodným katalyzátorem, zejména tam, kde jde o získání lehkých produktů, je katalyzátor s dvojitou funkcí, který se vyznačuje dobrou hydrogenační aktivitou vůči monocyklickým a polycyklickým aromatickým sloučeninám a má rovněž krakovací a/nebo hydrogenačně krakovací funkci. Rovněž je možno použít řady hydrogenačních reakcí s různými katalyzátory. Například by první řada reakcí mohla obsahovat desulfurační a denitrifikační katalyzátor a druhá řada by mohla obsahovat hydrogenační katalyzátor tvořený vzácným kovem s vhodným stupněm hydrogenačně krakovací účinnosti. Tyto a jiné obměny budou odborníkům jistě zřejmé.

Druhý stupeň hydrogenačního zpracování se obvykle provádí při teplotách v rozmezí 260 až 482 °C, s výhodou v rozmezí 315,5 až 453 °C, při provozním přetlaku 3,43 až 34,3 MPa, s výhodou při přetlácích 6,86 až 20,6 MPa a při prosazení kapaliny v rozmezí 0,5 až 4,0 za 1 hodinu. Je ovšem samozřejmě, že výše uvedené podmínky jsou uvedeny pouze jako příklad a nikterak neomezují rozsah vynálezu.

Syntetická paliva, vyrobená postupem podle vynálezu, mají nízký obsah síry a popelů a vyznačují se atomovým poměrem vodíku k uhlíku v rozmezí přibližně 1,2 až asi 1,8. Kromě toho je syntetické palivo, vyrobené způsobem podle vynálezu, s výhodou cha-

rakterizováno 10% obj. destilační teplotou nejméně 32 °C a 70% obj. destilační teplotou nanejvýš 482 °C. V souhlasu s tím má nejvýše 30% obj. surového paliva teplotu varu nad 482 °C, avšak, jak je zřejmé, surové palivo nemusí obsahovat žádné složky o teplotě varu nad 482 °C.

Vynález je v dalším popsán na příkladu jedné obměny, znázorněné na připojeném schématu, je však samozřejmé, že rozsah vynálezu není omezen na tuto obměnu.

Mleté nebo práškové uhlí, obvykle dehtovité, polodehtovité uhlí nebo lignit, s výhodou dehtovité uhlí vysoké těkavosti, se potrubím 10 přivádí do oblasti 11 pro solvaci a tvorbu suspenze spolu s rozpouštědlem pro zkapalňování uhlí, přicházejícím potrubím 12. Rozpouštědlem pro zkapalňování uhlí může být kterékoliv z celé řady rozpouštědel, používaných pro zkapalňování uhlí, včetně rozpouštědel poskytujících i neposkytujících vodík jakož i jejich směsí. Tato rozpouštědla jsou dobře známá a proto není třeba jejich podrobný popis k plnému porozumění vynálezu. Jak již bylo popsáno, je rozpouštědlem pro zkapalňování uhlí rozpouštědlo s destilačním rozmezím 315,5 až 482 °C, které se získá zpět z uhelného zkapalněného produktu a které nebylo podrobeno hydrogenaci po svém zpětném získání. Rozpouštědlo se přidá k uhlí v množství postačujícím k uskutečnění požadovaného zkapalnění; obvykle se přidává v takovém množství, že hmotnostní poměr rozpouštědla k uhlí je v rozmezí přibližně 1 : 1 až 20 : 1, s výhodou v rozmezí přibližně 1,5 : 1 k asi 5 : 1.

Z oblasti 11 se uhelná pasta odvádí potrubím 13 do oblasti 14 pro zkapalnění uhlí, kde se uhlí přemění v kapalně produkty. Provozní parametry v oblasti 14 pro zkapalnění uhlí jsou známé a provoz v této oblasti může probíhat za použití katalyzátoru nebo bez něho. Hydrogenace se může provádět s katalyzátorem v pevném loži, fluidizovaném loži nebo vířivém loži, s výhodou pak s katalyzátorem v expandovaném loži, jak je popsáno v US patentovém spisu č. 2 987 465. Jak výše uvedeno, je hydrogenační zpracování s výhodou regulováno tak, že se získá zkapalněný uhelný produkt s indexem odpopelení v rozmezí 10 až asi 18. Hydrogenační zpracování snižuje, jak známo, obsah síry a dusíku v získaném kapalném uhelném produktu.

Zkapalněný uhelný produkt, sestávající z kapalného uhelného extraktu rozpuštěné uhlíkaté hmoty v rozpouštědle pro zkapalňování uhlí a z nerozpustných podílů (popeloviny a nerozpuštěné uhlí), se odvádí z oblasti 14 pro zkapalnění uhlí potrubím 15 do oddělovací oblasti 16 k oddělení látek o teplotě varu až asi 315,5 °C z uhelného zkapalněného produktu, aby se usnadnilo následné oddělení pomocného kapalného rozpouštědla pro odpopelení. Oddělovací oblast 16 může zahrnovat atmosférickou nebo

vakuovou odpařovací komoru nebo kolonu.

Látky o teplotě varu až asi 315,5 °C se odvádějí z oblasti 16 potrubím 41 a přivádějí do oddělovací a izolační oblasti 42, jakou je například frakcionační kolona, k izolaci lehčích složek o teplotě varu například až asi 149 °C a k získání frakce o destilačním rozmezí 149 až 315,5 °C. Lehčí složky se odvádějí jako surový těžký benzín potrubím 43.

Uhelný zkapalněný produkt, zbavený složek o teplotě varu až asi 315,5 °C, a odváděný z oddělovací oblasti 16 potrubím 17, se smísí s pomocným kapalným rozpouštědlem řízené aromaticnosti v potrubí 21, tj. charakterizační faktor pomocného kapalného rozpouštědla má hodnotu, která je zpravidla nejméně o 0,25 větší než hodnota charakterizačního faktoru rozpouštědla pro zkapalňování uhlí. V popisovaném případě je pomocným kapalným rozpouštědlem petrolejová frakce z naftenické nebo parafinické ropy, která má 5% obj. a 95% obj. destilační teploty, které spadají do rozsahu 218 až 260 °C.

Spojený proud uhelného zkapalněného produktu a pomocného kapalného rozpouštědla v potrubí 22 se přivádí do oddělovací usazovací oblasti 23, tvořené gravitačním usazovákem, kterým může být jakékoliv zařízení, známé pro tento účel, v němž se přetok, prakticky prostý pevných látek, odděluje od dolního proudu obsahujícího pevné podíly.

Přetok, prakticky prostý nerozpustných podílů, se odvádí z oddělovací oblasti 23 potrubím 24 do oblasti 25 pro zpětné získání pomocného kapalného rozpouštědla a různých frakcí uhelného extraktu. Oblast 25 mohou tvořit jeden nebo několik frakcionačních kolon k oddestilování různých frakcí z produktu. V popisovaném příkladu se oblast 25 provozuje tak, že se získá první frakce s 5% obj. a 95% obj. destilační teplotou v rozmezí 218 až 260 °C, které se pak použije jako pomocného kapalného rozpouštědla pro usnadnění oddělování pevných podílů z uhelného zkapalněného produktu, druhá frakce s destilačním rozmezím 315,5 až 482 stupňů Celsia, jejíž část se může použít jako rozpouštědlo pro zkapalňování uhlí v potrubí 12 a jejíž další část se získává jako produkt, a dále zbytkový produkt o teplotě varu nad 482 °C s nízkým obsahem popelovin a sníženým obsahem síry. Pomocné kapalinové rozpouštědlo, získané v oblasti 25, se přidává ke zkapalněnému produktu v potrubí 17 a doplněk se může přivádět potrubím 26.

Dolní proud, zahrnující dispergovaný nerozpustný materiál a odváděný z oddělovací oblasti 23 potrubím 31, se vede do vypuzovací oblasti 32, kde se z něho oddělí materiál o teplotě varu nižší než asi 482 °C a přivádí se do oblasti 25 potrubím 33. Produkt, zbývající na dně vypuzovací oblasti, se odvádí potrubím 34 ke kalcinaci nebo kokování. Při jiné obměně je možno část produk-

tu, zbývajícího na dně vypuzovací oblasti, použít jako suroviny k výrobě vodíku částečnou oxidací. Podle jiné obměny je možno částí produktu, zbývajícího na dně vypuzovací oblasti, použít jako paliva pro výrobní zařízení. Tato použití jakož i jiná jsou záležitostí příslušných odborníků, v soulasu s vynálezem obsahuje dolní podíl, odváděný ze dna vypuzovací oblasti potrubím **34**, přibližně 10 až asi 30 % hmot. uhlí, počítáno bez vlhkosti a popelovin. Uhelný produkt, (to jest produkt získaný z oblasti **16** a **25**, vyjma zkapaňovacího rozpouštědla a pomocného kapalného rozpouštědla) obsahuje nanejvýše 0,05 % hmot. nerozpustných podílů.

Zbytkový produkt o teplotě varu nad 482 stupňů Celsia, odváděný z oblasti **25** potrubím **51**, dále produkt o teplotě varu 315,5 až 482 °C v potrubí **52** jakož i produkt o teplotě varu 149 až 315,5 °C z oblasti **42** odváděný potrubím **53** se spojí s potrubím **54** se spojené proudy přivádějí do druhé hydrogenační oblasti **55**, do níž se přivádí vodík potrubím **56**.

Provoz druhé hydrogenační oblasti **55** probíhá za výše popsaných podmínek, čímž se získá syntetické palivo o nízkém obsahu síry a popelovin, které se odvádí potrubím **57**.

Vynález je blíže objasněn dále uvedenými příklady.

Příklad 1

Suspenze, sestávající ze 40 % hmot. dehtov tého uhlí a 60 % hmot. rozpouštědla o destilačním rozmezí 315,5 až 482 °C k získání pasty z uhlí, se přivádí spolu s vodíkem přes předehříváč do reaktoru s katalyzátorem ve vzhůru se pohybujícím expandovaném loži. Reaktor obsahuje kuličky katalyzátoru, tvořené molybdenanem kobaltu v sulfidované formě. Během provozu se udržuje prosazení kapaliny na 2,0/hod., provozní teplota v rozmezí 421 až 443,5 °C, přetlak 9,61 kg/cm² a množství přiváděného vodíku 1,44 m³/kg uhlí.

Směs, odcházející z reaktoru, se rychle ochladí na 93,5 °C a přivádí do jednoho ze dvou vysokotlakých odlučovačů plyných a kapalných podílů, které jsou připojeny k přívodnímu potrubí vedle sebe. V uvedeném odlučovači, který pracuje za automatické regulace tlaku, se plynné složky průběžně odělují od kapalných složek. Druhý z uvedených odlučovačů se připojí k potrubí, když obsah kapaliny v odlučovači, který je v provozu, dosáhne přibližně 80 % jeho celkového objemu. Kapalný obsah odlučovače se odvádí do nízkotlakého, vodou chlazeného odlučovače, načež se plní do sudů. Obsah sudu nebo sudů v případě dlouhodobého provozu bude pro identifikační účely označován jako roztok uhelného produktu. Vzorek výše připraveného roztoku uhelného produktu se podrobí analýze metodou va-

kuové destilace a jednotlivé frakce se pak podrobí analýze na popeloviny a elementární analýze pro stanovení C, H, N, S, O. Ta část směsi, odcházející z reaktoru, již je kapalným uhelným produktem, má atomový poměr vodíku k uhlíku přibližně 0,95.

Příklad 2

Roztok, připravený v příkladu 1, jímž je roztok produktu s vysokým obsahem popelovin, se nepřetržitě přivádí přes předehříváč do rovnovážné mžikové odparky, pracující za atmosférického tlaku a při teplotě 315,5 °C. Produkt, odcházející horem z odparky, se po kondenzaci a ochlazení označí jako frakce 1. Zbytkový produkt z této odparky, obsahující popeloviny, se po ochlazení na teplotu v rozmezí 65 až 82 °C skladuje v zásobníku v atmosféře dusíku, kterýžto zásobník je vyhříván parou a opatřen míchadlem. K identifikaci se tento zbytkový produkt bude v dalším označovat jako roztok uhelného produktu z atmosférické mžikové odparky.

Roztok uhelného produktu z atmosférické mžikové odparky a pomocné kapalného rozpouštědla s charakterizačním faktorem přibližně 11,9 se nepřetržitě přivádějí do mísiče pracujícího při teplotě přibližně 260 stupňů Celsia, zařazeného do potrubí. Směs z tohoto mísiče se vede do zahříváního gravitačního usazovacího, z něhož se nepřetržitě odvádí přetok prakticky prostý popelovin a dolní proud obohacený popelovinami. V níže zařazené tabulce I jsou uvedeny provozní parametry z tohoto příkladu.

Tabulka 1

Souhrn provozních parametrů z příkladu 2

Pomocné kapalného rozpouštědla	destilát s destilačním rozmezím 218 až 260 °C
charakterizační faktor	11,9
hmotnostní poměr použitého pomocného kapalného rozpouštědla k roztoku uhelného produktu z atmosférické mžikové odparky (atm).	0,5
teplota mísení, °C	260
teplota v gravitačním usazovací, °C	260
přetlak v gravitačním usazovací, MPa	0,7
doba setrvání v gravitačním usazovací, h.	3,0
velikost dolního proudu hmot. % z celkového přítoku do usazovací	22

Průměrný vzorek přetoku, odebraný po skončení provozu, se vyznačuje obsahem popelovin pod 0,01 hmot. %, což odpovídá ví-

ce než 99% odstranění popelovin z části přetokového proudu, tvořené uhelným produktem.

Jak přetokový proud s nízkým obsahem popelovin, tak dolní proud obohacený popelovinami se rozdělí vakuovou destilací v několik frakcí. Tyto frakce jsou dále označeny jako frakce 2, frakce 3 a zbytek. Frakce 2 zahrnuje všechny složky, vroucí pod 315,5 stupňů Celsia za atmosférického tlaku a v daném případě je tato frakce prakticky čistým kapalným pomocným rozpouštědlem. Destilační rozmezí frakce 3 je 315,5 až 482 stupňů Celsia (jmenovitá teplota), vztaženo na absolutní tlak 101,325 kPa. Frakce 2 a frakce 3, odvozené jak od přetoku, tak od dolních toků, se odděleně smísí ve směsnou frakci 2 a směsnou frakci 3. Množství materiálu, ekvivalentní množství rozpouštědla o destilačním rozmezí 315,5 až 482 °C k získání pasty z uhlí, použitého v příkladu 1, se oddělí od směsné frakce 3 a zbývající množství směsné frakce 3 se přidá k frakci 1, získané v příkladu 2, a tato směs se posléze spojí se zbytkovým produktem o teplotě varu nad 482 °C s nízkým obsahem popelovin, který pochází z přetokového proudu. Výsledná konečná směs se označuje jako čistý uhelný produkt. Tento čistý uhelný produkt má obsah popelovin přibližně 0,05 % hmot. a teplotu měknutí, určenou metodou kroužek-kulička, nižší než 815,5 °C.

Příklad 3

Čistý uhelný produkt s nízkým obsahem popelovin, který se získá v příkladu 2, se plní do parou vyhřívaného zásobníku s dvojitým pláštěm a míchadlem. Odtud se tento čistý uhelný produkt spolu s vodíkem přivádějí přes přehřívač do hlavy reaktoru s katalyzátorem v pevném loži, který pracuje se vstupní teplotou 343,5 °C.

Provozní parametry, použité v tomto příkladu, jsou sestaveny v níže uvedené tabulce 2.

Tabulka II

Provozní parametry v reaktoru s katalyzátorem v pevném loži

Použitý katalyzátor srník niklu-wolframu, nanesený na nosiči ze směsi kysličníku křemičitého a kysličníku hlinitého

hodinové prosazení kapaliny, hod. ⁻¹	1,3
množství přiváděného vodíku, m ³ /litr přiváděné suroviny	3
čistota vodíku, mol. % H ₂ O	90
provozní teplota, °C	343,5 až 399

Směs, odcházející z reaktoru, se rychle ochladí na 65 °C a odvádí do vysokotlakého zásobníku. Z tohoto zásobníku nepřetržitě odchází plyn za automatické regulace tlaku a současně se odtahuje kapalný produkt za automatické regulace hladiny. Podle chemické analýzy průměrného vzorku kapalné fáze, odtahované z vysokotlakého zásobníku, činí atomový poměr vodíku k uhlíku přibližně 1,5, a obsah síry je nižší než 0,25 % hmot. a obsah popele nižší než 0,04 % hmot. Souhrnně řečeno, je kapalný produkt, vyrobený v tomto příkladu, vysoce jakostní syntetické palivo.

Způsob podle vynálezu je obzvláště výhodný tím, že se syntetické palivo efektivně vyrábí z uhlí. Tím, že se přidavek vodíku uskuteční ve dvou stupních s odstraněním popelovin mezi těmito stupni, je možno vodík přidávat k uhlí velmi účinně k získání syntetického paliva. Kromě toho je životnost katalyzátoru ve druhém stupni delší a náklady na odstranění popelovin jsou co nejnížší.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby syntetického paliva z uhlí zbaveného popele, zahrnující prvý a druhý hydrogenační stupeň v přítomnosti rozpouštědla za zvýšené teploty a tlaku, vyznačující se tím, že se hydrogenace v prvním stupni provádí za spotřeby vodíku v množství 154,3 až 468,5 m³/t, tuhé podíly se mezi oběma stupni oddělí od kapalných podílů gravitačním usazováním v přítomnosti pomocného kapalného rozpouštědla o charakterizačním faktoru K_{WN} v rozmezí 9,75 až 12,5, o 5% obj. destilační teplotě v rozmezí 121 až 315,5 °C a o 95% obj. destilační teplotě v rozmezí 176,5 až 454,5 °C za tlaku 0,1 MPa, načež se kapalně podíly přivádějí do druhého hydrogenačního stupně.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se

tím, že se použije pomocného kapalného rozpouštědla, majícího charakterizační faktor K_{WN} nejméně 11,0.

3. Způsob podle bodu 1 nebo 2, vyznačující se tím, že se jako pomocného kapalného rozpouštědla použije petroleje, petrolejové frakce, středního destilátu lehkého plynového oleje, frakce plynového oleje, těžkého benzínu, bílého oleje nebo frakce bílého oleje, přičemž každá z těchto látek pochází z ropy.

4. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačující se tím, že z gravitační usazovací zóny se odvádí spodní proud obsahující tuhé látky, z něhož se vypudí složky vroucí při teplotě do 482 °C, a alespoň část těchto složek se použije ve druhém stupni.

1 list výkresů

