



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

216669

(11)

(B2)

(51) Int. Cl.⁵
C 10 J 3/00

(22) Přihlášeno 02. 07. 79

(21) (PV 4626-79)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 03. 07. 78
(921338) Spojené státy americké

(40) Zveřejněno 31. 07. 81

(45) Vydáno 15. 12. 84

(72)

Autor vynálezu

CARR NORMAN L., ALISON PARK, PENNSYLVANIA, SCHLEPPY RONNAI
ELIZABETH, NEW JERSEY, SCHMID BRUCE K., DENVER, COLORADO,
SHAH YATISH T., PITTSBURGH, PENNSYLVANIA (Sp. st. a.)

(73)

Majitel patentu

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

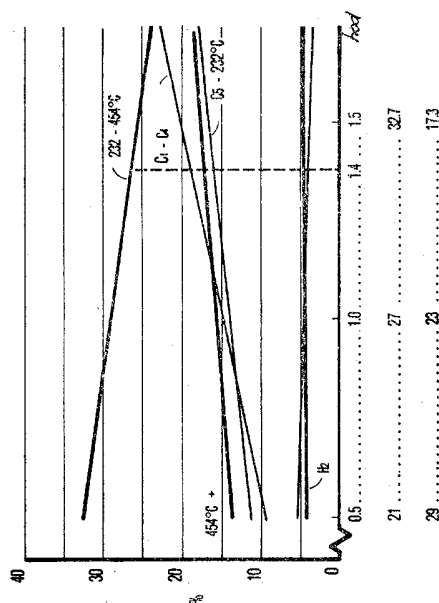
(54) Způsob kombinovaného ztekucování a zplynování uhlí

1

Kombinované ztekucování a zplynování uhlí, při kterém se uhlovodíková suspenze obsahující minerální zbytek ze ztekucovací zóny recykluje do ztekucovací zóny a veškerá nerecyklovaná uhlovodíková suspenze obsahující minerální zbytek se zavádí jakožto jediný nástřik do zplynovací zóny pro konverzi na syntézní plyn, který poskytuje vodík potřebný pro ztekucovací zónu. Při tomto způsobu se dosahuje překvapivě vysoké reakční selektivity se zřetelem na žádaný produkt o teplotě varu 232 až 454 °C kombinováním nízké doby prodlevy ve ztekucovací zóně s poměrně vysokým stupněm recyklování suspenze obsahující minerální zbytek se zřetelem na uhlí zaváděné do procesu. Za těchto podmínek se výtěžek žádaného produktu o teplotě varu 232 až 454 °C může zvýšit neočekávanou měrou za současného snížení nízkovroucích a vysokovroucích produktů a za snížení celkové spotřeby vodíku.

2

Obr. 2



Vynález se týká způsobu kombinovaného ztekucování a zplynování uhlí. Vynález se tudíž týká způsobu výroby kapalných paliv z uhlí. Uhlí se hydrogenačně ztekucuje v přítomnosti rozpouštědla, které je donorem vodíku. Tímto rozpouštědlem je část produktu vlastního ztekucování, která se recykluje do zaváděného uhlí, přičemž produkt ztekucování o teplotě varu nad 454 °C, obsahující minerální zbytek z uhlí se zavádí jakožto jediná surovina do zplynovací zóny. V této zplynovací zóně se vyvíjí vodík, potřebný pro ztekucovací zónu. Uhlím, zaváděným do procesu, může být subbituminózní uhlí, bituminózní uhlí nebo lignity.

Proces ztekucování uhlí je sám o sobě známý, věnuje se mu však stále velká pozornost za účelem zlepšování, přičemž jsou výzkumné práce zaměřovány na usnadnění zpracovatelnosti uhlí, na zvýšení výtěžku žádaného produktu o teplotě varu do 454 stupňů Celsia a na zlepšení ekonomiky způsobu. Produkty procesu ztekucování uhlí o vhodné teplotě varu představují náhradu ropy.

Tento vynález se týká způsobu kombinovaného ztekucování a zplynování uhlí, při kterém se zavádí vodík a suspenze obsahující uhlí s obsahem minerálních látek, recyklované rozpouštědlo, tvořené produktem ztekucování o teplotě varu do 454 °C, recyklovaný produkt ztekucování o teplotě varu nad 454 °C a recyklovaný minerální zbytek do ztekucovací zóny, kde se odděluje uhlovodíkový materiál z uhlí od minerálního podílu a hydrokrakuje se za vzniku produktu obsahujícího uhlovodíkové plyny, produkt o teplotě varu do 454 °C, produkt o teplotě varu nad 454 °C a suspendované látky, jehož podstata spočívá v tom, že se do ztekucovací zóny recykluje produkt o teplotě varu do 454 °C, produkt o teplotě varu nad 454 °C a minerální zbytek v množství odpovídajícím čistému hmotnostnímu výtěžku produktu o teplotě varu nad 454 °C, vztaženému na hmotnost zaváděného uhlí, nejvýše 17,5 % hmotnostních a výtěžku produktu o teplotě varu do 454 °C alespoň o 35 % hmotnostních vyššímu než produktu o teplotě varu nad 454 °C, odděluje se uhlovodíkový plyn a produkt o teplotě varu do 454 °C a veškerá zbylá suspenze, představující čistý výtěžek produktu o teplotě varu nad 454 °C a minerálního zbytku se zavádí jakožto jediný nástřik do zplynovací zóny v množství zajišťujícím alespoň veškerý vodík potřebný pro ztekucovací zónu, přičemž zplynovací zóna zahrnuje oxidační zónu pro konverzi uhlovodíkového materiálu na syntézní plyn, který se alespoň částečně konvertuje na produkt bohatý vodíkem, který se zavádí do ztekucovací zóny.

Při způsobu podle vynálezu se tedy veškeré uhlí, zaváděné do procesu, dodává přímo do ztekucovací zóny a v podstatě žádné uhlí jakožto surovina nebo žádná ji-

ná uhlovodíková surovina se nedodávají přímo do zplynovací zóny.

Ztekucovací zóna podle vynálezu může zahrnovat endotermní přehřívací stupeň, kde se uhlovodíkový materiál odděluje od minerálního zbytku v sérii s exotermním ztekucovacím nebo reakčním stupněm, kde se rozpuštěný uhlovodíkový materiál hydrogenuje a hydrokrakuje za vzniku směsi obsahující uhlovodíkové plyny, naftu, rozpuštěné ztekucené uhlí, normálně pevné ztekucené uhlí, kterým se míní produkt ztekucování pevný za teploty místnosti a minerální zbytek. Teplota v reakčním stupni je vyšší než nejvyšší teplota v přehřívacím stupni, jelikož v reakčním ztekucovacím stupni probíhají exotermní hydrogenační a hydrokrakovací reakce. Zbylá suspenze z rozpouštěcího nebo z kteréhokoli jiného stupně způsobu, obsahující kapalně rozpouštědlo a normálně pevné ztekucené uhlí se suspendovaným minerálním zbytkem se recirkuluje přehřívacím a rozpouštěcím stupněm. Plyné uhlovodíky a kapalně uhlovodíkový destilát se získají ze separačního systému pro produkt ze ztekucovací zóny.

Část zbylé suspenze, obsahující minerální látky z rozpouštěcího stupně, se může recyklovat, a zbytek se zavádí do destilačních věží pracujících za tlaku okolí a za vakua.

Všechny normálně kapalně a plyné produkty se odvádějí z hlavy destilačních věží a jsou tudíž prosty minerálních podílů. Zbytek ze dna vakuové věže obsahuje veškerý čistý výtěžek normálně pevného ztekuceného uhlí a minerální zbytek ze ztekucovací zóny.

Normálně kapalně ztekucené uhlí má teplotu varu 232 až 454 °C a označuje se zde výrazem „kapalně destilát“ a „ztekucené uhlí“; oba tyto výrazy označující ztekucené uhlí, které je normálně kapalně při teplotě místnosti a zahrnuje rozpouštědlo používané při procesu. Zbytek ze dna vakuové věže, který se zplynuje, obsahuje veškerý čistý výtěžek anorganických minerálních látek a nerozpuštěné organické látky ze surového uhlí, což se zde dohromady označuje jakožto „minerální zbytek“. Množství nerozpuštěných organických látek je vždy menší než 10 až 15 % hmotnostních, vztaženo na zaváděné uhlí.

Zbytek ze dna vakuové věže, který se zplynuje, obsahuje také veškerý čistý výtěžek ztekuceného uhlí ze ztekucovací zóny. Ztekucené uhlí je normálně pevné při teplotě místnosti a je zde vždy označováno jakožto „normálně pevné ztekucené uhlí“. Nerecyklovaná suspenze ze dna vakuové destilační věže se zavádí jako celek bez jakékoli filtrace nebo bez jakéhokoli jiného separačního stupně pro pevné a kapalně látky a bez koksování nebo bez jiného stupně k rozrušování suspenze do parciální oxidační zplynovací zóny, přizpůsobené pro zavádění suspenze pro konverzi na syntézní

plyn, který je směsí oxidu uhelnatého a vodíku. Suspenze je jedinou uhlíkatou surovinou zaváděnou do zplynovací zóny. Kyslíková jednotka je vybavena k odstraňování dusíku ze vzduchu zaváděného do zplynovací zóny takže produkovaný syntézní plyn je v podstatě prostý dusíku.

Alespoň část syntézního plynu se podrobuje konverzní reakci na vodík a oxid uhlíčitý. Oxid uhlíčitý, spolu se sirovodíkem se pak získá v systému k odstraňování kyselých plynů. V podstatě veškerý plynný produkt bohatý vodíkem, takto získaný, se spotřebová jakožto provozní vodík ve ztekucovací zóně. Provozní vodík se také může získat ze syntézního plynu vedením syntézního plynu krylogenní nebo adsorpční jednotkou k oddělení plynu bohatého vodíkem od plynu bohatého oxidem uhelnatým. Plynu, bohatého vodíkem, se používá jakožto provozního vodíku a plynu, bohatého oxidem uhelnatým, se může používat jakožto provozního paliva.

Doba prodlevy a jiné podmínky v rozpouštěcím stupni ztekucovací zóny řídí hydrogenační a hydrokrakovací reakce, které v rozpouštěcím stupni probíhají. Podle vynálezu se tyto podmínky upravují tak, aby byl výtěžek, počítaný na hmotnost suchého do procesu zavedeného uhlí, kapalného destilátu o teplotě varu 232 až 454 stupňů Celsia, který je nejžádanějším produktem procesu, větší než výtěžek, vztažený opět na hmotnost suchého do procesu zaváděného uhlí, 454 °C ÷ normálně pevného ztekucovacího uhlí, a s výhodou má být výtěžek kapalného destilátu alespoň o 35, 40 nebo 50 % hmotnostních větší než normálně pevného ztekucovacího uhlí.

Dále je ukázáno, že při kombinovaném způsobu podle vynálezu poměrně krátká doba prodlevy v rozpouštěcím stupni, (to znamená malá velikost rozpuštěče), a poměrně nízká spotřeba vodíku poskytuje produkt, přičemž výtěžek kapalného destilátu převyšuje s výhodou výtěžek normálně pevného ztekucovacího uhlí, výhodně o 35, 40 nebo 50 % hmotnostních nebo ještě o vyšší procento, zatímco při velké velikosti rozpouštěče a při vysoké spotřebě vodíku se získá produkt s relativně malým podílem kapalného destilátu se zřetelem na normálně pevné ztekucovací uhlí.

Spíše by se očekávalo, že zvýšený podíl kapalného destilátu se zřetelem na normálně pevné ztekucovací uhlí bude vyžadovat velký rozměr rozpuštěče a poměrně velkou spotřebu vodíku. Je další výhodou způsobu podle vynálezu, že se zvýšený podíl ztekucovacího uhlí se zřetelem na normálně pevné ztekucovací uhlí získá za použití menšího zplynovače, než jakého by bylo zapotřebí při nižším podílu ztekucovacího uhlí k normálně pevnému ztekucovacímu uhlí.

Tekutý kapalný destilát o teplotě varu 232 až 454 °C je nejhodnotnější produktem

ze ztekucovací zóny. Je hodnotnější než níže vroucí nafta, jelikož je palivem v takové formě, v jaké se získá, zatímco naftová frakce vyžaduje zhodnocování katalytickým hydrogenačním zpracováním a reformováním k převedení na benzin. Kapalný destilát je hodnotnější než výše vroucí normálně pevné ztekucovací uhlí, jelikož výševroucí frakce není kapalná při teplotě místnosti a obsahuje minerální zbytky.

Dále je ukázáno, že postupný vzrůst podílu kapalného destilátu se zřetelem na normálně pevné ztekucovací uhlí je spojen s postupným poklesem spotřeby provozního vodíku. Očekával by se pravý opak. Spotřeba provozního vodíku klesá, jelikož při kombinovaném způsobu podle vynálezu se uplatňuje výhoda selektivity procesu na kapalný destilát se zřetelem na normálně pevné ztekucovací uhlí a tato selektivita procesu se nevztahuje na níže vroucí produkty jako je nafta a na uhlovodíkové plyny.

Vzrůst výtěžku kapalného destilátu při způsobu podle vynálezu je nejen spojen s poklesem výtěžku normálně pevného ztekucovacího uhlí, ale také s překvapením je spojen s poklesem výtěžku naftové frakce a plynů uhlovodíků. Je neočekávanou předností způsobu podle vynálezu, že se může výtěžek kapalného destilátu postupně zvyšovat s poklesem doby prodlevy za současného poklesu výtěžku všech ostatních větších frakcí produktu včetně výševroucích a níževroucích uhlovodíkových frakcí.

Ze stavu techniky je znám kombinovaný způsob ztekucování a zplynování uhlí. Je popisována kombinace ztekucování a zplynování uhlí, kde se vede organický materiál ze ztekucovací zóny do zplynovací zóny pro výrobu vodíku potřebného pro proces. Zjistilo se, že výtěžek kapalného destilátu o teplotě varu 232 až 454 °C je jen asi o 27 % hmotnostních větší než výtěžek 454 °C ÷ normálně pevného ztekucovacího uhlí. Extrapolované hodnoty také ukazují, že výtěžek kapalného destilátu o teplotě varu 232 až 454 °C, který je nejžádanějším produktem procesu je jen asi 25,65 % hmotnostních.

Zbytek ze dna vakuové věže obsahuje čistý výtěžek minerálního zbytku ze ztekucovací zóny a v podstatě také veškeré 454 stupňů Celsia ÷ normálně pevné ztekucovací uhlí ze ztekucovací zóny a jelikož se veškerý zbytek ze dna vakuové destilační věže zavádí do zplynovací zóny, nezahrnuje způsob podle vynálezu žádný stupeň k oddělování minerálního zbytku ze ztekucovacího uhlí, jako je filtrace, usazování, gravitační usazování podporované rozpouštědlem, rozpouštědlová extrakce sloučenin bohatých vodíkem ze sloučenin vodíkem chudých obsahujících minerální zbytek nebo odstředování.

Zplynovací zóna má teplotu 1204 až 1982 stupňů Celsia, při níž se veškeré minerální látky ze ztekucovací zóny taví za vzniku

roztavené strusky, která se ochlazuje a odvádí ze zplynovače ve formě ztuhlé strusky.

Použití vakuové destilační věže při způsobu podle vynálezu zajišťuje oddělení veškerého normálně kapalného ztekuceného uhlí a uhlovodíkových plynů od $454\text{ }^{\circ}\text{C} \pm$ normálně pevného ztekuceného uhlí před zavedením normálně pevného ztekuceného uhlí do zplynovací zóny. Zavádění jakéhokoliv podílu ztekuceného uhlí do parciální oxidační zplynovací zóny by znamenalo ztrátu poměrně vysoké spotřeby vodíku potřebné pro výrobu tohoto paliva, s následným poklesem účinnosti procesu. Na rozdíl od kapalného destilátu má normálně pevné ztekucené uhlí nejnižší obsah vodíku, a proto je to nejvýhodnější frakce uhlí pro zavádění do zplynovací zóny.

Minerální zbytek, získaný ze ztekucovací zóny, představuje katalyzátor pro solvaci a selektivní hydrogenaci a hydrokrakování ztekuceného uhlí na žádané produkty. Recyklování minerálního zbytku pro zvýšení jeho koncentrace ve ztekucovací zóně vede ke zvýšení rychlosti a selektivity hydrokrakování ztekuceného uhlí na žádané produkty, čímž se snižuje potřebná doba prodlevy suspenze v rozpouštěcí zóně a snižuje se potřebný rozměr rozpouštěče.

Snižená doba prodlevy v přítomnosti minerálního zbytku zvyšuje konverzi uhlí a snižuje množství vytvářených nežádoucích produktů, jako je normálně pevné ztekucené uhlí a uhlovodíkové plyny. Minerální zbytek je suspendován v suspenzi vytékající z rozpouštěcího stupně ve formě velmi malých částic o rozměru 1 až 20 mikrometrů a tento velmi malý rozměr částic podporuje jejich katalytickou aktivitu prostřednictvím zvětšeného povrchu. Minerální zbytek se zpravidla recykluje v suspenzi s kapalným destilátem a s normálně pevným ztekuceným uhlím.

Recyklování kapalných destilátů poskytuje rozpouštědlo pro proces a recyklované normálně pevné ztekucené uhlí umožňuje, aby tato nežádoucí produkovaná frakce měla další možnost reagovat za výhodného snižování doby prodlevy v rozpouštěcí zóně.

Katalytické a další působení recyklovaného minerálního zbytku ve formě suspenze může snížit na polovinu nebo ještě více výtěžek normálně pevného ztekuceného uhlí ze ztekucovací zóny selektivním hydrokrakováním ztekuceného uhlí, jakož také může přispívat ke zvýšenému odstraňování síry, dusíku a kyslíku. Proto má minerální recyklovaný zbytek značný vliv na účinnost kombinovaného způsobu ztekucování a zplynování podle vynálezu.

Podobného stupně hydrokrakování by se nemohlo dosáhnout uspokojivě necháním vzrůstat teplotu v rozpouštěcí zóně bez potlačení probíhajících exotermních reakcí, jelikož by docházelo k nadměrnému vytváření koksu v provozním zařízení a utrpěla by selektivita procesu a spotřeba vodíku.

Použití venkovního katalyzátoru ve ztekucovací zóně není ekvivalentní recyklování minerálního zbytku, jelikož zavedení venkovního katalyzátoru se zaváděným uhlím by zvyšovalo výrobní náklady, proces by se stával komplikovanějším, čímž by se snižovala účinnost způsobu ve srovnání s použitím vlastního katalyzátoru nebo katalyzátoru vznikajícího in situ. Proto se při způsobu podle vynálezu nemusí používat venkovního katalyzátoru.

Při způsobu podle vynálezu je způsob spojení ztekucovací a zplynovací zóny a použití recyklovaného produktu ve ztekucovací zóně vysoce navzájem souvisejícím význakem způsobu. Čistý výtěžek $454\text{ }^{\circ}\text{C} \pm$ normálně pevného ztekuceného uhlí získaný ze ztekucovací zóny představuje veškerou uhlovodíkovou surovinu zaváděnou do zplynovací zóny. Zplynovací zóna produkuje vodík a může také produkovat palivo pro kombinovaný způsob podle vynálezu.

Množství $454\text{ }^{\circ}\text{C} \pm$ normálně pevného ztekuceného uhlí a nerozpuštěného organického materiálu, které potřebuje zplynovací zóna ze ztekucovací zóny, závisí na požadavcích na provozní vodík a na provozní palivo. Požadavky na provozní vodík a na provozní palivo proto ovlivňují relativní množství recyklovaného minerálního zbytku se zřetelem na množství zavádění uhlí do ztekucovací zóny, jelikož recyklované množství minerálního zbytku a $454\text{ }^{\circ}\text{C} \pm$ normálně pevného ztekuceného uhlí má značný vliv na čistý výtěžek $454\text{ }^{\circ}\text{C} \pm$ normálně pevného ztekuceného uhlí, získaného ze ztekucovací zóny pro zavádění do zplynovací zóny. Jelikož recyklovaný minerální zbytek je katalyzátorem pro konverzi ztekuceného uhlí a jelikož recyklování normálně pevného ztekuceného uhlí umožňuje jeho další konverzi, závisí čistý výtěžek normálně pevného ztekuceného uhlí a nerozpuštěných organických látek, které jsou jedinou surovinou uhlovodíkovou pro zplynovací zónu, ve velké míře na množství recyklovaných minerálních látek.

Ve skutečnosti čistý výtěžek normálně pevného ztekuceného uhlí a množství recyklovaného normálně pevného ztekuceného uhlí se suspendovaným minerálním zbytkem se navzájem ovlivňují a podílejí se na neobvyklém vztahu selektivity pro produkt a doby prodlevy, jak je znázorěno na obr. 2, přičemž je zřejmý ostrý rozdíl vztahu selektivity pro produkt a doby prodlevy podle obr. 1, který se týká způsobu, při kterém se neuplatňuje toto vzájemné působení. Tudíž zvýšený podíl kapalného destilátu s teplotou varu $232\text{ až }454\text{ }^{\circ}\text{C}$ k $454\text{ }^{\circ}\text{C} \pm$ normálně pevnému ztekucenému uhlí podle vynálezu je obzvláště významný jen při způsobu, kdy se veškeré $454\text{ }^{\circ}\text{C} \pm$ normálně pevné ztekucené uhlí a získaný suspendovaný minerální zbytek, získané ze ztekucovací zóny buď recyklují, nebo zavádějí do zply-

novací zóny k dodání veškeré uhlovodíkové vsázky do zplynovací zóny.

Způsob podle vynálezu vyžaduje značné zvýšení vzájemného ovlivnění jednotlivých provozních podmínek. Jelikož minerální látky obsahují recyklovaný produkt, se mísí se suspenzí, obsahující surové uhlí, zaváděnou do ztekucovací zóny, je nutné upravovat celkový obsah pevných látek na maximální množství nebo na množství blízké maximálního množství. Celkový obsah pevných látek nemůže překročit určitou hodnotu, jelikož by docházelo k obtížím při čerpání. Na druhé straně je důležité udržovat celkové množství pevných látek na maximální hodnotě nebo v blízkosti této maximální hodnoty, aby způsob využil výhod se největšího množství recyklovaného minerálního zbytku za udržování rozumného množství zaváděného surového uhlí. Pokud jde o obsah pevných látek je jakýkoliv vzrůst množství recyklovaného minerálního zbytku spojen se snížením množství zaváděného uhlí a naopak.

Podle vynálezu se spojuje ztekucovací a zplynovací operace způsobem, který umožňuje vysoce účinný proces. Ačkoliv ztekucovací proces pracuje při vyšší tepelné účinnosti než zplynovací proces při mírném výtěžku normálně pevného ztekuceného uhlí, podporuje se účinnost kombinovaného způsobu ztekucování a zplynování, jestliže syntézní plyn, produkováný ve zplynovací zóně, nejen dodává veškerý potřebný vodík pro ztekucovací zónu, ale také alespoň 5 nebo 10 % a až do 100 %, vztaženo na teplo, veškeré potřebné energie přímým spalováním syntézního plynu nebo plynu bohatého oxidem uhelnatým, vyrobeným ze syntézního plynu, v procesu podle vynálezu.

Veškerá energie pro proces zahrnuje elektrickou nebo jinou energii, nezahrnuje však teplo generované ve zplynovači, jelikož exotermní zplynovací teplo se považuje za reakční teplo. Je překvapivé, že se účinnost procesu může podporovat omezením vzrůstu množství normálně pevného ztekuceného uhlí, které se zplynuje, spíše než další konverzí tohoto uhlí ve ztekucovací zóně, jelikož je známo, že zplynování uhlí je méně účinným způsobem konverze uhlí než ztekucování uhlí.

Očekávalo by se, že další zatěžování zplynovací zóny za účelem produkce provozní energie vedle provozního vodíku, bude snižovat účinnost kombinovaného způsobu. Kromě toho by se očekávalo, že by bylo neúčinné zavádět do zplynovače uhlí, které již bylo podrobeno hydrogenaci ve srovnání se surovým uhlím, jelikož reakce ve zplynovači je oxidační reakcí.

Je však známo, že tepelná účinnost kombinovaného způsobu ztekucování a zplynování vzrůstá, jestliže zplynovač produkuje značné množství provozního paliva ve formě buď syntézního plynu, nebo plynu bohatého oxidem uhelnatým, odvozeného od syntézy

ního plynu, jakož také provozního vodíku.

Je známo, že se vysoké tepelné účinnosti dosahuje, jestliže se veškeré spalné teplo nebo alespoň 60 % spalného tepla syntézního plynu vedle množství syntézního plynu potřebného pro výrobu provozního vodíku, využívá jako paliva v kombinovaném způsobu podle vynálezu, a to ve formě syntézního plynu nebo z něho vyrobeného plynu bohatého oxidem uhelnatým, bez jakéhokoliv hydrogenačního nebo konverzního zpracování. V popisovaném systému se veškerý syntézní plyn nebo většina syntézního plynu spotřebovává při procesu buď jakožto reakční složka nebo jakožto palivo, bez konverze na jiné palivo, jako například na methan nebo methanol. Ze syntézního plynu se může odstraňovat kyselý plyn nebo se před jeho použitím může oddělovat vodík od oxidu uhelnatého.

Jelikož je zplynovač obecně neschopný oxidovat veškeré, do něho dodávané, uhlovodíkové palivo a něco z něho se nevyhnutelně ztrácí ve formě koksu v odstraňované strusce, pracuje zplynovač účinněji s uhlovodíkovou vsázkou v kapalně formě než s uhlíkatou vsázkou pevnou, jako je například koks. Jelikož je koks pevný odbouraný uhlovodík, nemůže se zplynovat s téměř 100% účinností jako kapalná uhlovodíková vsázka, takže se ho více ztrácí v roztavené strusce vytvářející se ve zplynovači než v případě zavádění kapalně vsázky do zplynovače, přičemž koks ve strusce představuje nepotřebnou ztrátu uhlíkatého materiálu ze systému. Proto použití koksovače mezi roz-pouštěcí a zplynovací zónou by snižovalo účinnost kombinovaného procesu.

Celkový výtěžek koksu, při nezapočítání nerozpuštěných organických materiálů, je při způsobu podle vynálezu dobře pod 1 % hmotnostní a je zpravidla menší než 0,1 % hmotnostního, počítáno na suché zaváděné uhlí.

Jakákoliv vsázka do zplynovače, podporující oxidaci, se příznivě ovlivňuje vzrůstem teploty ve zplynovači. Proto je zapotřebí pro vysokou účinnost procesu dosahovat ve zplynovači vysokých teplot. Maximální teploty ve zplynovači jsou podle vynálezu v oboru 1204 až 1982 °C, výhodně 1260 až 1760 stupňů Celsia a především 1316 nebo 1371 až 1760 °C.

Jakkoliv je suspenze ze dna vakuové pece, zaváděna do zplynovače v podstatě prostá vody, zavádí se řízené množství vody nebo vodní páry do zplynovače pro výrobu oxidu uhelnatého a vodíku endoterní reakcí mezi vodou a uhlíkatou vsázkou. Tato reakce spotřebovává teplo, zatímco reakce uhlíkaté vsázky s kyslíkem za vzniku oxidu uhelnatého teplo vyvíjí. Při zplynovací reakci, kdy jediným žádaným produktem zplynování je vodík, jako konverzní reakce, methanační reakce nebo methanolová konverzní reakce za zplynovacím stupněm, je nepříznivě zá-
v-

dění velkého množství vody. Avšak při způsobu podle vynálezu, kdy se může využívat velkého množství syntézního plynu přímo jakožto provozního paliva, jak bylo shora uvedeno, se snižuje produkce vodíku ve srovnání s produkcí oxidu uhelnatého, jelikož vodík a oxid uhelnatý mají stejné spalné teplo.

Jakkoliv zvýšená teplota ve zplynovači podle vynálezu podporuje příznivě téměř dokonalou oxidaci uhlíkaté vsázky, je rovnovážný produkt při této vysoké zplynovací teplotě příznivý pro vznik syntézního plynu s molárním poměrem vodíku k oxidu uhelnatému menším než 1, dokonce menším než 0,8 nebo 0,9 nebo dokonce menším než 0,6 nebo 0,7. Avšak, jak bylo shora uvedeno, tato rovnováha není při způsobu podle vynálezu na závadu, kde se oxidu uhelnatého může používat jakožto provozního paliva.

Veškeré surové uhlí, používané při kombinovaném způsobu podle vynálezu, je práškované, usušené a smíchané s horkou recyklovanou suspenzí obsahující rozpouštědlo. Recyklovaná suspenze je obecně podstatně zředěnější než suspenze zaváděná do zplynovací zóny, jelikož obecně není podrobena vakuové destilaci a obsahuje značné množství kapalného destilátu o teplotě varu 232 až 454 °C, který má funkci rozpouštědla. Na jeden díl surového uhlí se používá 1 až 4 díly, s výhodou 1,5 až 2,5 dílů hmotnostních recyklované suspenze.

Recyklovaná suspenze, vodík a surové uhlí se vedou vyhřívanou válcovitou předehřívací zónou a pak se zavádějí do reakční nebo rozpouštěcí zóny. Poměr vodíku k surovému uhlí je 0,62 až 2,48 m³/kg a s výhodou 0,93 až 1,86 m³/kg.

V předehřívací teplota reakčních složek postupně vzrůstá, takže výstupní teplota z předehříváče je 360 až 438 °C, s výhodou 371 až 404 °C. Při této teplotě je uhlí parciálně rozpuštěno a začíná exotermní hydrogenace a hydrokrakování. Teplo, vyvíjené při těchto exotermních reakcích v rozpouštěči, který se dobře promíchává, takže má obecně rovnoměrnou teplotu, zvyšuje teplotu reakčních složek dále na 427 až 482 °C, s výhodou na 449 až 466 °C. Doba prodlevy v rozpouštěcí zóně je delší než v předehřívací zóně. Teplota v předehřívací zóně je alespoň o 11,1; 27,1; 55,5 nebo dokonce o 111,1 °C vyšší než výstupní teplota z předehříváče. Tlak vodíku v předehřívací a v rozpouštěcí zóně je 7 až 28 MPa a s výhodou 10,5 až 17,5 MPa. Vodík se zavádí do suspenze na jednom nebo na několika místech. Alespoň část vodíku se zavádí do suspenze před jejím vstupem do předehříváče. Přídavný vodík se může přidávat mezi předehříváčem a rozpouštěčem a/nebo jakožto rychle ochlazující vodík do samotného rozpouštěče. Rychle ochlazující vodík se vstříkuje na různých místech, jestliže je zapotřebí udržovat v rozpouštěcí reakční teplo-

tu, při které by se předcházelo podstatnějším koksovacím reakcím.

Způsob podle vynálezu je objasněn pomocí přiložených výkresů, kde na obr. 1 je objasněn ztekucovací proces nekombinovaný se zplynovacím procesem, na obr. 2 je objasněn kombinovaný ztekucovací a zplynovací proces, obr. 3 ukazuje, že výtěžek kapalného destilátu vzrůstá se zkrácením doby prodlevy v rozpouštěcí zóně, obr. 4 ukazuje vliv zvýšení koncentrace surového uhlí v suspenzi na výtěžek kapalného destilátu, obr. 5 ukazuje vliv zvyšující se koncentrace recyklovaného minerálního podílu na výtěžek kapalného destilátu, obr. 6 ukazuje vliv změn koncentrace surového uhlí v zaváděné suspenzi a obr. 7 je schéma provádění kombinovaného způsobu ztekucování a zplynování.

Na obrázcích se vztahuje poměr doby prodlevy suspenze v rozpouštěči k hmotnostnímu procentovému výtěžku kapalného destilátu a teplotě varu 232 až 454 °C a a k hmotnostnímu procentovému výtěžku 454 °C ÷ normálně pevného ztekuceného uhlí, vztaženo na hmotnost suchého zavedeného uhlí.

Obr. 1 a 2 také ukazují hmotnostní procentový výtěžek plynů s 1 až 4 atomy uhlíku při různé době prodlevy, dále hmotnostní procentový výtěžek uhlovodíků s 5 atomy uhlíku o teplotě varu 232 °C, nerozpustných organických látek a hmotnostní procento spotřebovaného vodíku, vždy se zřetelem na zavedené uhlí a na dobu prodlevy.

Výtěžky, uváděné na obr. 1 a 2, jsou čistými výtěžky na hmotnostní bázi ztekucovací zóny, vztažené na zaváděné uhlí prosté vlhkosti, získané po odstranění veškerého recyklovaného materiálu z produktu ze ztekucovací zóny. Rozpouštěcí zóna při způsobu podle obr. 1 a obr. 2 pracuje při teplotě 460 °C za tlaku vodíku vždy 11,9 MPa, a při době prodlevy v rozpouštěči jakožto jediné proměnné hodnotě procesu. Při způsobech objasňovaných na obr. 1 a obr. 2 smí být celkový obsah pevných látek v zaváděné suspenzi 50 % hmotnostních, přičemž zaváděná suspenze obsahuje surové zaváděné uhlí a recyklovaný minerální zbytek. Tento celkový obsah pevných látek je právě na horní hranici čerpatelnosti zaváděné suspenze.

Při způsobu podle obr. 1 je koncentrace pevných látek v zaváděné suspenzi 30 % hmotnostních zaváděného uhlí a 20 % hmotnostních recyklovaných pevných látek. Poměr zaváděného uhlí k recyklovaným pevným látkám se může udržovat na konstantní výši při procesu podle obr. 1, jelikož při způsobu není ztekucovací operace spojena se zplynovací operací, to znamená, že se zbytek ze dna vakuové pece nezavádí do zplynovače.

Při způsobu podle obr. 2, zatímco se veš-

kerý obsah pevných látek v zaváděné suspenzi udržuje na 50 % hmotnostních, kolísá podíl uhlí a recyklovaných pevných látek v zaváděné suspenzi, jelikož je ztekucovací zóna spojena se zplynovací zónou, zahrnující konverzní reaktor pro výrobu provozního vodíku, takovým způsobem, že se pevný podíl, odváděný z rozpouštěče, zavádí do zplynovače jakožto zbytek ze dna vakuové pece v přesném množství umožňujícím, aby zplynovač dodával veškerý provozní vodík do ztekucovací zóny. Při systému podle obr. 2 množství suspenze obsahující pevné látky pro recyklování, jakož také podíl zaváděného uhlí k recyklovaným pevným látkám je dáno množstvím suspenze obsahující pevné látky potřebným pro zplynovač.

Obr. 1 ukazuje, že v případě, kdy ztekucovací a zplynovací zóna nejsou spojeny, avšak ztekucovací zóna je vybavena recyklováním produktu, dosahuje se stálého výtěžku 27 % hmotnostních kapalného destilátu o teplotě varu 232 až 454 °C, vztaženo na zaváděné uhlí, při vzrůstající době prodlevy po znázorněnou periodu, zatímco výtěžek 454 °C + normálně pevného ztekucovacího uhlí klesá se vrůstající dobou prodlevy.

Obr. 1 ukazuje, že výtěžek kapalného destilátu, který je nejžádanějším produktem se nemůže zvýšit nad 27 % hmotnostních bez zřetele na dobu prodlevy. Obr. 1 dále ukazuje, že výtěžek kapalného destilátu o teplotě varu 232 až 454 °C, který je nejžádanějším produktem procesu, je alespoň o 50 % větší než výtěžek pevného odpopelovaného uhlí pouze při době prodlevy 1,15 hodiny a delší.

Čárkovaná svislá čára na obr. 1 ukazuje, že při době prodlevy 1,15 hodiny je výtěžek pevného odpopelovaného uhlí kolem 18 % hmotnostních a výtěžek kapalného destilátu přibližně 27 % hmotnostních, tedy asi o 50 % hmotnostních vyšší. Výhoda o 50 % hmotnostních vyššího výtěžku kapalného destilátu se zřetelem na normálně pevné ztekucené uhlí klesá při době prodlevy pod 1,15 hodiny, avšak vzrůstá při době prodlevy nad 1,15 hodiny až do 1,5 hodiny.

Obr. 2 nyní objasňuje způsob, při kterém je ztekucovací zóna spojena se zplynovací zónou a při kterém je ztekucovací zóna vybavena recyklováním produktu, přičemž čárkovaná svislá čára ukazuje, že se výhoda o 50 % většího výtěžku kapalného destilátu ve srovnání s výtěžkem normálně pevného ztekuceného uhlí dosahuje při době prodlevy v rozpouštěcí zóně 1,4 hodiny.

Při době prodlevy v rozpouštěcí zóně 1,4 hodiny je výtěžek normálně pevného ztekuceného uhlí přibližně 17,5 % hmotnostních, zatímco výtěžek kapalného destilátu je přibližně 26,25 % hmotnostních, tedy přibližně o 50 % hmotnostních větší. Stejného výtěžku, výhodného pro kapalný destilát se dosahuje při nižší době prodlevy 1,15 hodiny v nekombinovaném způsobu.

Je zřejmé, že je zde relativní nevýhoda se zřetelem na velikost rozpouštěče, která nemůže být kompenzována měním rozměrem zplynovače při provádění kombinovaného ztekucování a zplynování, pokud není značná výhoda ve výtěžku tekutého destilátu se zřetelem na normálně pevné ztekucené uhlí, to znamená, pokud tento výtěžek není větší o alespoň 35,40 nebo 50 nebo více % hmotnostních.

Tato relativní nevýhoda kombinovaného systému vzrůstá se vzrůstající dobou prodlevy v rozpouštěcí zóně, jelikož při kombinovaném způsobu s postupným vzrůstem doby prodlevy výhoda výtěžku kapalného destilátu se zřetelem na normálně pevné ztekucené uhlí postupně klesá. Na rozdíl od toho ukazuje obr. 1, že v nekombinovaném systému výtěžek kapalného destilátu se zřetelem na normálně pevné ztekucené uhlí postupně vzrůstá se vzrůstající dobou prodlevy nad 1,15 hodiny, až do doby prodlevy 1,5 hodiny.

Připomíná se, že výtěžek kapalného destilátu a normálně pevného ztekuceného uhlí v místě čárkované svislé čáry podle obr. 2 odpovídá velmi úzce odpovídajícímu výtěžku odpovídajícího produktu v místě podle čárkované čáry podle obr. 1. Avšak obzvláštní význam rovnovážného stavu při čárkované čáře podle obr. 2 má skutečnost, že jakékoliv významné snížení doby prodlevy v rozpouštěcí zóně zvyšuje výtěžek kapalného produktu o teplotě varu 232 až 454 °C se zřetelem na výtěžek tohoto kapalného destilátu o teplotě varu 232 až 454 °C získatelného podle obr. 1 bez zřetele na dobu prodlevy v rovnovážném stavu znázorněném svislou čárkovanou čarou na obr. 2, zvyšuje výtěžek kapalného destilátu o teplotě varu 232 až 454 °C na hodnotu nad maximální hodnotou dosažitelnou bez zřetele na dobu prodlevy v rozpouštěcí zóně při způsobu podle obr. 1, například nad 27 a dokonce nad 28, 29 nebo 30 % hmotnostních.

Připomíná se, že extrapolovaný výtěžek kapalného destilátu o teplotě varu 232 až 454 °C, uvedený v tabulce I shora uvedené literatury, je jen přibližně 25,65 % hmotnostních, tedy nižší než hmotnostní výtěžek 27 % hmotnostních těžké frakce získané p nekombinovaném způsobu ztekucování podle obr. 1.

Na obr. 2 je ukázáno, že při kombinovaném způsobu ztekucování a zplynování výtěžek se zřetelem na kapalný destilát vzrůstá nad 50 % hmotnostních p poklesu doby prodlevy v rozpouštěcí zóně pod 1,4 hodiny, a to je nejen překvapivé ale také v přímém rozporu se zřetelem na obr. 1, kde výhoda výtěžku kapalného destilátu postupně klesá při poklesu doby prodlevy pod 1,5 hodiny.

Obr. 2 ukazuje, že výhoda podle vynálezu se zřetelem na snížený rozměr rozpouštěče a na sníženou spotřebu vodíku postupně

vzrůstá při poklesu doby prodlevy v rozpouštěcí pod jednu hodinu, pod 0,8 hodiny nebo dokonce pod 0,5 hodiny, nebo ještě na kratší dobu.

Jako důležitá skutečnost z obr. 2 vyplývá, že postupný vzrůst poměru kapalného destilátu k normálně pevnému ztekucenému uhlí je doprovázen postupným klesáním spotřeby vodíku, z čehož plyne potřeba menšího rozpouštěče. To je překvapivé a jak bylo shora uvedeno, je to důvodem, že při kombinovaném procesu je výhoda selektivity zaměřena specificky na výtěžek kapalného destilátu.

Obr. 2 ukazuje, že vzrůst výtěžku kapalného destilátu je nejen spojen s poklesem výtěžku normálně pevného ztekuceného uhlí, ale také s překvapením a neočekávaně je spojen s poklesem výtěžků frakce s 5 atomy uhlíku a s poklesem výtěžku plyných uhlovodíků. Výtěžek kapalného destilátu tudíž neočekávaně postupně vzrůstá, zatím co výtěžek všech ostatních produktů včetně jak výševroucích, tak níževroucích produktů klesá.

Způsob podle shora uvedené literatury zahrnuje kombinaci ztekucování a zplynování k vytvoření systému s vodíkovou rovnováhou. Extrapolací těchto hodnot se zjistilo, že při uvedeném procesu je výtěžek kapalného destilátu o teplotě varu 232 až 454 °C jen asi 27 % hmotnostních vyšší než výtěžek 454 °C + normálně pevného ztekuceného uhlí. Obr. 2, týkající se kombinovaného způsobu ztekucování a zplynování podle vynálezu, ukazuje, že při výtěžku kapalného destilátu o teplotě varu 232 až 454 °C o 27 procent hmotnostních vyšším než normálně pevného ztekuceného uhlí o teplotě varu 454 °C +, je zapotřebí doby prodlevy v rozpouštěcí zóně kolem 1,9 hodiny, takže rozpouštěcí zóna musí být přibližně o jednu třetinu větší než při žádanějším výtěžku kapalného destilátu o 50 % hmotnostních větším než normálně pevného ztekuceného uhlí. Obr. 2 ukazuje, že snížení doby prodlevy v rozpouštěcí zóně se dosahuje tehdy jestliže je množství získaného kapalného destilátu o teplotě varu 232 až 454 °C ve srovnání s množstvím normálně pevného ztekuceného uhlí o teplotě varu 454 °C + větší než o 27 % hmotnostních, a to alespoň o 60, 70 nebo 80 nebo 100 nebo o ještě více procent hmotnostních.

Byl také zjištěn důvod tohoto překvapivého vlivu doby prodlevy na relativní výtěžek kapalného destilátu a normálně pevného ztekuceného uhlí při kombinovaném způsobu podle vynálezu. Částečně je objasněn na obr. 2, který ukazuje koncentraci suchého uhlí a koncentraci recyklovaných pevných látek neboli recyklovaného minerálního zbytku, v zaváděné suspenzi při třech různých dobách prodlevy v rozpouštěcí zóně kombinovaného způsobu, při kterém se používá nejvýše 50 % hmotnostních

celkového obsahu pevných látek v suspenzi zaváděné do systému.

Jak vyplývá z obr. 2, je snižování doby prodlevy v rozpouštěcí zóně spojeno se vzrůstem koncentrace recyklovaných pevných látek a s poklesem koncentrace suchého zaváděného uhlí v suspenzi zaváděné do procesu, což dokládá příznivý vliv vysokého obsahu recyklovaných pevných látek.

Tento poznatek je dále objasněn na obr. 3, na kterém jsou hodnoty vztahující se na kombinovaný ztekucovací a zplynovací způsob se zřetelem na vodíkovou rovnováhu a na využití produktu do mísící nádoby pro zaváděnou suspenzi mající omezený obsah pevných látek. Obr. 3 ukazuje, že za omezení takového systému, vede snížení doby prodlevy v rozpouštěcí zóně ke zvýšení výtěžku kapalného destilátu, jelikož se do zaváděné suspenze zavádí zvýšená koncentrace recyklovaného minerálního zbytku, což je nutně spojeno se sníženou koncentrací uhlí při konstantním množství celkového obsahu pevných látek. Čísla uvnitř obr. 3 ukazují výtěžky kapalného destilátu o teplotě varu 232 až 454 °C, získané při různé době prodlevy při dvou konstantních množstvích obsahu zaváděného uhlí plus recyklovaných pevných látek, totiž 50 a 45 % hmotnostních, v suspenzi zaváděné do procesu.

Obr. 3 ukazuje, že výtěžek kapalného destilátu vzrůstá při obou daných hranicích obsahu pevných látek se zkrácením doby prodlevy v rozpouštěcí zóně. Jelikož obr. 3 překvapivě ukazuje, že v omezeném systému je vzrůst výtěžku kapalného destilátu spojen s poklesem obsahu surového uhlí v zaváděné suspenzi do systému a jelikož celkový obsah pevných látek se v zaváděné suspenzi udržuje na konstantní hodnotě podle každé ze dvou čar na obr. 3, dokládá obr. 3, že vzrůst výtěžku kapalného destilátu je navozen vzrůstem poměru recyklovaného zbytku k surovému uhlí v suspenzi zaváděné do systému.

Skutečnosti podle obr. 2 a 3 jsou dále rozvedeny na obr. 4, 5 a 6.

Obr. 4 ukazuje vliv zvýšení koncentrace surového uhlí v suspenzi zaváděné do procesu na výtěžek kapalného destilátu při konstantní koncentraci recyklované suspenze.

Obr. 5 ukazuje vliv zvyšující se koncentrace recyklovaného minerálního podílu v suspenzi zaváděné do procesu na výtěžek kapalného destilátu při konstantní koncentraci surového uhlí.

A konečně obr. 6 ukazuje vliv změn koncentrace surového uhlí v zaváděné suspenzi, jestliže je surové uhlí obsaženo v zaváděné suspenzi do procesu, ve které celková koncentrace zaváděného uhlí plus recyklovaných pevných látek zůstává konstantní.

Srovnání obr. 4 a 5 ukazuje, že jak vzrůst koncentrace zaváděného uhlí, tak vzrůst koncentrace recyklované suspenze v sus-

penzi zaváděné do procesu, vede ke zvyšování výtěžku kapalného destilátu, že však vliv změny koncentrace recyklované suspenze na výtěžek kapalného destilátu je přibližně trojnásobný než vliv změny koncentrace zaváděného uhlí.

Obr. 6, kde jsou spojeny údaje z obr. 4 a 5 ukazuje, že jakýkoliv vzrůst koncentrace zaváděného uhlí, ke kterému dochází na úkor recyklovaných pevných látek, jestliže je celkový obsah pevných látek omezen, má nepříznivý vliv na výtěžek kapalného destilátu.

Schéma provádění kombinovaného způsobu ztekucování a zplynování podle vynálezu je na obr. 7.

Vysušené a práškované surové uhlí se jakožto jediná uhlíkatá surovina pro proces zavádí potrubím 10 do míchací nádoby pro suspenzi 12, kde se míchá s horkou recyklovanou suspenzí obsahující rozpouštědlo z procesu, zaváděnou potrubím 14. Recyklovaná suspenzní směs, obsahující rozpouštědlo, v množství 1,5 až 2,5 dílů hmotnostních suspenze na jeden díl zaváděného uhlí, se v potrubí 16 udržuje na celkovém obsahu pevných látek přibližně 50 až 55 % hmotnostních a čerpá se pístovým čerpadlem 18 a mísí se s recyklovaným vodíkem zaváděným potrubím 20 a s upravovacím vodíkem zaváděným potrubím 92 před zavedením do válcového přehříváče 22, ze kterého se odvádí potrubím 24 do rozpouštěče 26. Poměr vodíku k zaváděnému uhlí je přibližně 1,24 m³/kg.

Teplota reakčních složek při výstupu z přehříváče 22 je přibližně 371 až 404 °C. Při této teplotě je uhlí částečně rozpuštěno v recyklovaném rozpouštědle a již začínají exotermní hydrogenační a hydrokrakovací reakce. Zatímco teplota po délce přehřívací trubice postupně vzrůstá, v celém rozpouštěči se udržuje obecně rovnoměrná teplota a teplo, vyvíjené hydrokrakovacími reakcemi, zvyšuje teplotu reakčních složek v rozpouštěči na 449 až 466 °C. Rychle ochlazovací vodík, zaváděný potrubím 28, se vstříkává do rozpouštěče 26 na různých místech k řízení reakční teploty a k předcházení škodám způsobeným exotermními reakcemi.

Produkt z rozpouštěče 26 se vede potrubím 29 do separačního systému 30 pro oddělování páry od kapaliny. Horký proud par z hlavy tohoto separačního systému 30 se ochlazuje v sérii výměníků tepla a v přídavných separačních stupních pro páru a kapalinu a odvádí se potrubím 32. Kapalný destilát z těchto separátorů se odvádí potrubím 34 do frakcionátoru 36 pracujícího za tlaku okolí. Nezkondenzovaný plyn v potrubí 32 obsahuje nezreagovaný vodík, methan a jiné lehké uhlovodíky a sirovodík a oxid uhličitý a zavádí se do jednotky 38 pro oddělování kyselých plynů, kde se odstraní sirovodík a oxid uhličitý. Získaný si-

rovodík se převádí na elementární síru, která se z procesu odvádí potrubím 40.

Část vyčištěného plynu se vede potrubím 42 k dalšímu zpracování v kryogenní jednotce 44 k odstranění methanu a ethanu jakožto dálkového plynu, který se odvádí potrubím 46 a pro odstranění propanu a butanu jakožto LPG plynu, který se odvádí potrubím 48. Dálkový plyn v potrubí 46 a LPG plyn v potrubí 48 představují čistý výtěžek těchto plynů při procesu. Vyčištěný vodík o čistotě 90 % hmotnostních 50 se mísí se zbylým plynem po odstranění kyselých složek v potrubí 52 a je to recyklovaný vodík pro proces.

Kapalná suspenze ze separačního systému 30 pro oddělování par od kapaliny se vede potrubím 56 a štěpí se na dva hlavní proudy 58 a 60. Proud 58 obsahuje recyklovanou suspenzi s obsahem rozpouštědla, normálně pevného ztekuceného uhlí a katalytického minerálního zbytku. Nerecyklovaný podíl této suspenze se vede proudem 60 do frakcionátoru 36 pracujícího za tlaku okolí pro oddělení hlavních produktů procesu.

Ve frakcionátoru 36 se produkovaná suspenze destiluje za tlaku okolí, z hlavy se odvádí naftová frakce potrubím 62, střední destilát se odvádí potrubím 64 a ze dna se odvádí produkt potrubím 66. Naftová frakce v potrubí 62 je čistý výtěžek naftové frakce frakce při tomto způsobu. Produkt ze dna se potrubím 66 vede do vakuové destilační věže 68. Teplota produktu, zaváděného do vakuové destilační věže 68, se zpravidla udržuje na dostatečně vysoké hodnotě, aby nebylo nutné přídavné přehřívání kromě přehřívání, které se provádí při uvádění procesu do chodu. Směs palivového oleje z frakcionátoru 36, pracujícího za tlaku okolí, v potrubí 64 a střední destilát, získaný z vakuové destilační věže 68, v potrubí 70 představují hlavní produkovaný palivový olej z procesu a odvádí se potrubím 72.

Produkt v potrubí 72 je kapalný destilát o teplotě varu 232 až 454 °C a jeho část se může recyklovat do míchací nádoby pro suspenzi 12 potrubím 73 k řízení koncentrace pevných látek v zaváděné suspenzi do procesu a k řízení poměru uhlí a rozpouštědla. Recyklovaný produkt dodává procesu obměnitelnost tím, že umožňuje měnit poměr rozpouštědla k recyklované suspenzi, takže tento poměr není pevně určen pro proces poměrem, který je v potrubí 58. Tímto recyklovaným produktem se také může zlepšit čerpatelnost suspenze. Podíl produktu v potrubí 72, který se nerecykluje potrubím 73, je častým výtěžkem kapalného destilátu z procesu.

Produkt ze dna vakuové destilační věže 68 sestává z veškerého nerecyklovaného normálně pevného ztekuceného uhlí, nerozpuštěných organických látek a z minerál-

ních látek a je prost jakéhokoliv kapalného destilátu nebo uhlovodíkových plynů a vede se potrubím **74** do parciálního oxidačního zplynovače **76**.

Jelikož je zplynovač **76** přizpůsoben na přijímání a zpracovávání uhlovodíkové suspenze, není mezi vakuovou destilační věží **68** a zplynovače **76** zapotřebí žádného konverzního stupně pro uhlovodíky, jako je koksovací jednotka, která by rozrušila suspenzi a bylo by nutné opětné suspendování ve vodě. Množství vody, potřebné k suspendování koksu, je větší než množství vody obvykle potřebné pro zplynovač **76**, takže by se účinnost zplynovače **76** snižovala množstvím tepla potřebného k odpaření tohoto nadbytku vody.

Dusíku prostý kyslík pro zplynovač **76** se připravuje v kyslíkové jednotce **78** a zavádí se do zplynovače **76** potrubím **80**. Pára se do zplynovače dodává potrubím **82**. Veškeré minerální látky z uhlíkaté suroviny, zavedené do procesu potrubím **10**, se odstraňují z procesu jakožto inertní struska potrubím **84**, které vychází ze dna zplynovače **76**. Ve zplynovači **76** se vyrábí syntézní plyn a jeho část se odvádí potrubím **86** do zóny konverzního reaktoru **88** pro konverzi konverzní reakcí, přičemž se pára a oxid uhelnatý převádějí na vodík a oxid uhličitý, načež se v zóně pro odstraňování kyselých plynů **89** oddělí sirovodík a oxid uhličitý. Vyčištěný vodík, získaný v čistotě 90 až 100 % hmotnostních, se pak stlačuje na provozní tlak kompresorem **90** a vede se potrubím **92** jako upravovací vodík do předehřívače **22** a rozpouštěče **26**.

Množství syntézního plynu, produkovaného ve zplynovači **76** může být dostatečné k dodávání veškerého molekulárního vodíku, potřebného pro proces, avšak s výhodou je také dostatečné pro krytí 5 až 100 % veškerého tepla a energie pro proces bez methanačního stupně. Za tímto cílem se část syntézního plynu, která se nezavádí do konverzního reaktoru, vede potrubím **94** do jednotky **96** k odstraňování oxidu uhličitého a sirovodíku. Odstranění sirovodíku umožňuje, aby palivo splňovalo standardní požadavky se zřetelem na ochranu životního prostředí, zatímco odstraňováním oxidu uhličitého vzrůstá tepelný obsah syntézního plynu, takže se při používání tohoto palivového plynu pak umožňuje jemnější řízení tepla.

Vyčištěný syntézní plyn se vede potrubím **98** do boileru **100**. Boiler **100** je vybaven prostředky pro spalování syntézního plynu jakožto paliva.

Voda se potrubím **102** zavádí do boileru **100**, přičemž se převádí na páru, která se vede potrubím **104** k dodávání provozní

energie, například pro pohon pístového čerpadla **18**.

Zvláštní proud syntézního plynu z jednotky **96** k odstraňování kyselých plynů se vede potrubím **106** do předehřívače **22**, kde se ho používá jakožto paliva. Syntézního plynu se může podobně použít v kterémkoliv jiném místě procesu, kde je palivo nutné. Jestliže syntézní plyn nestačí krýt veškerou potřebnou energii, dodává se zbylé palivo a energie, potřebné pro proces, z jakéhokoliv nepřemíového paliva připraveného přímo ve ztekucovací zóně. Jestliže je to ekonomičtější, neodvozuje se určitý podíl nebo veškerá energie, potřebná pro proces, ze syntézního plynu, nýbrž ze zdroje mimo proces, který není znázorněn. Takovým jiným zdrojem energie může být elektrická energie.

Přídavný syntézní plyn se může zavádět do konverzního reaktoru **114** potrubím **112** ke zvýšení podílu vodíku k oxidu uhelnatému z 0,6 na přibližně 3. Tato obohacená směs vodíku se pak vede potrubím **116** do methanační jednotky **118** pro konverzi na dálkový plyn, který se vede potrubím **120** pro míšení s dálkovým plynem v potrubí **48**. Jestliže se má v procesu dosahovat vysoké tepelné účinnosti, má být množství dálkového plynu, vztaženo na výhřevnou hodnotu, vedené potrubím **120** 40 % hmotnostních nebo méně se zřetelem na syntézní plyn používaný jakožto provozní palivo vedené potrubím **98** a **106**.

Část vyčištěného syntézního plynu se vede potrubím **122** do kryogenní separační jednotky **124**, kde se navzájem oddělují vodík a oxid uhelnatý. Místo kryogenní separační jednotky **124** se může použít adsorpční jednotky. Produkt, bohatý vodíkem se odvádí potrubím **126** a může se míchat s upravovacím vodíkem v potrubí **92**, nezávisle zaváděným do ztekucovací zóny nebo se může prodávat jako produkt z procesu.

Produkt bohatý oxidem uhelnatým se odvádí potrubím **128** a může se míchat se syntézním plynem používaným jakožto provozní palivo v potrubí **98** nebo v potrubí **106**, nebo se může prodávat jako produkt procesu nebo se může nezávisle používat jakožto provozní palivo nebo jakožto chemická surovina.

Obr. 7 dokládá, že zplynovací sekce způsobu podle vynálezu je vysoce začleněna do ztekucovací sekce. Veškerá surovina, zaváděná do zplynovací zóny, totiž zbytek ze dna vakuové destilační věže, pochází ze ztekucovací zóny a veškerý nebo většina plynného produktu ze zplynovací zóny se spotřebovává při procesu buď jako reakční složka, nebo jako palivo.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob kombinovaného ztekucování a zplynování uhlí, při kterém se zavádí vodík a suspenze obsahující uhlí s obsahem minerálních látek, recyklované rozpouštědlo, tvořené produktem ztekucování o teplotě varu 232 až 454 °C, recyklovaný produkt ztekucování o teplotě varu nad 454 °C a recyklovaný minerální zbytek do ztekucovací zóny, kde se odděluje uhlovodíkový materiál z uhlí od minerálního podílu a hydrokrakuje se za vzniku produktu obsahujícího uhlovodíkové plyny, produkt o teplotě varu do 454 °C, produkt o teplotě varu nad 454 °C a suspendované minerální látky, vyznačený tím, že se do ztekucovací zóny recykluje produkt o teplotě varu do 454 °C, produkt o teplotě varu nad 454 °C a minerální zbytek v množství odpovídajícím čistému hmotnostnímu výtěžku produktu o teplotě varu nad 454 °C, vztaženému na zaváděné suché uhlí, nejvýše 17,5 % hmotnostních a výtěžku produktu o teplotě varu do 454 °C alespoň o 35 % hmotnostních vyššímu než produktu o teplotě varu nad 454 °C, odděluje se uhlovodíkový plyn a produkt o teplotě varu do 454 °C a veškerá zbylá suspenze, představující čistý výtěžek produktu o teplotě varu nad 454 °C a minerálního zbytku se zavádí jakožto jediný nástřik do zplynovací zóny v množství zajišťujícím alespoň veškerý vodík potřebný pro ztekucovací zónu, přičemž zplynovací zóna zahrnuje oxidační zónu pro konverzi uhlovodíkového materiálu na syntézní plyn, který se alespoň částečně konvertuje na produkt, bohatý vodíkem, který se zavádí do ztekucovací zóny.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že se do ztekucovací zóny recykluje produkt o teplotě varu do 454 °C, produkt o teplotě varu nad 454 °C a minerální zbytek v množství odpovídajícím čistému výtěžku produktu o teplotě varu do 454 °C o 50 až 100 % hmotnostních vyššímu než čistému výtěžku produktu o teplotě varu nad 454 °C.

3. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že

doba prodlevy nástřiku v reakční zóně je nejvýše půl hodiny.

4. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že množství uhlovodíkového materiálu, zaváděného do zplynovací zóny, je dostatečné k tomu, aby zplynovací zóna produkovala více syntézního plynu, než je ho zapotřebí pro výrobu vodíku ve formě plynu bohatého vodíkem.

5. Způsob podle bodu 4 vyznačený tím, že celková hodnota spalného tepla tohoto navíc produkovaného syntézního plynu je 5 až 100 % se zřetelem na tepelný obsah celkové energie potřebné pro způsob kombinovaného ztekucování a zplynování a tento navíc produkovaný syntézní plyn se spaluje přímo v procese ztekucování a zplynování.

6. Způsob podle bodu 4 vyznačený tím, že se jakožto palivo při kombinovaném způsobu ztekucování a zplynování spaluje část tohoto nadbytku syntézního plynu obsahujícího alespoň 60 % molových veškerého oxidu uhelnatého a vodíku obsaženého v tomto nadbytečném syntézním plynu, čímž tato část nadbytku syntézního plynu dodává 5 až 100 % tepla se zřetelem na veškeré teplo potřebné pro způsob kombinovaného ztekucování a zplynování.

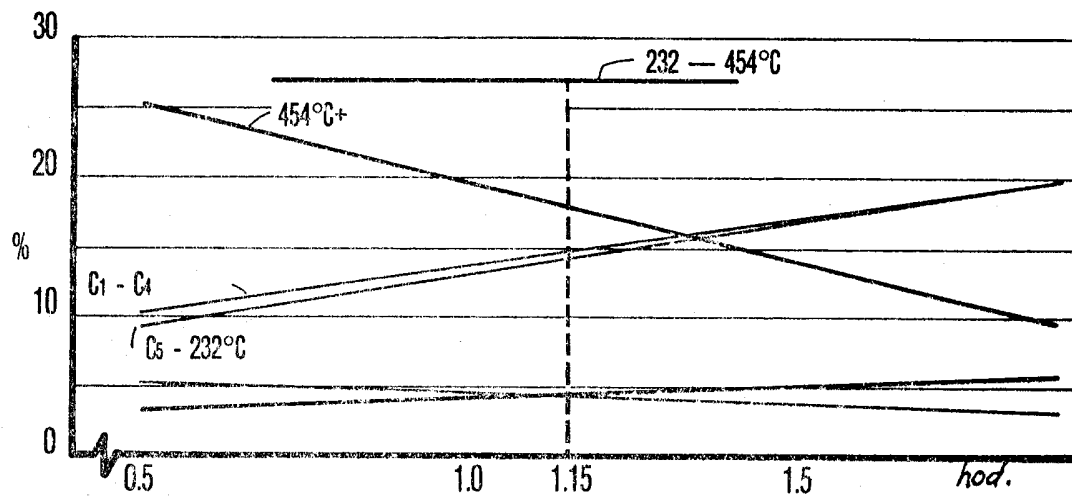
7. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že se produkt ztekucování o teplotě varu 232 až 454 °C a uhlovodíkové plyny oddělují od produktu o teplotě varu nad 454 °C vakuumovou destilací.

8. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že se minerální zbytek ze zplynovací zóny odvádí ve formě strusky.

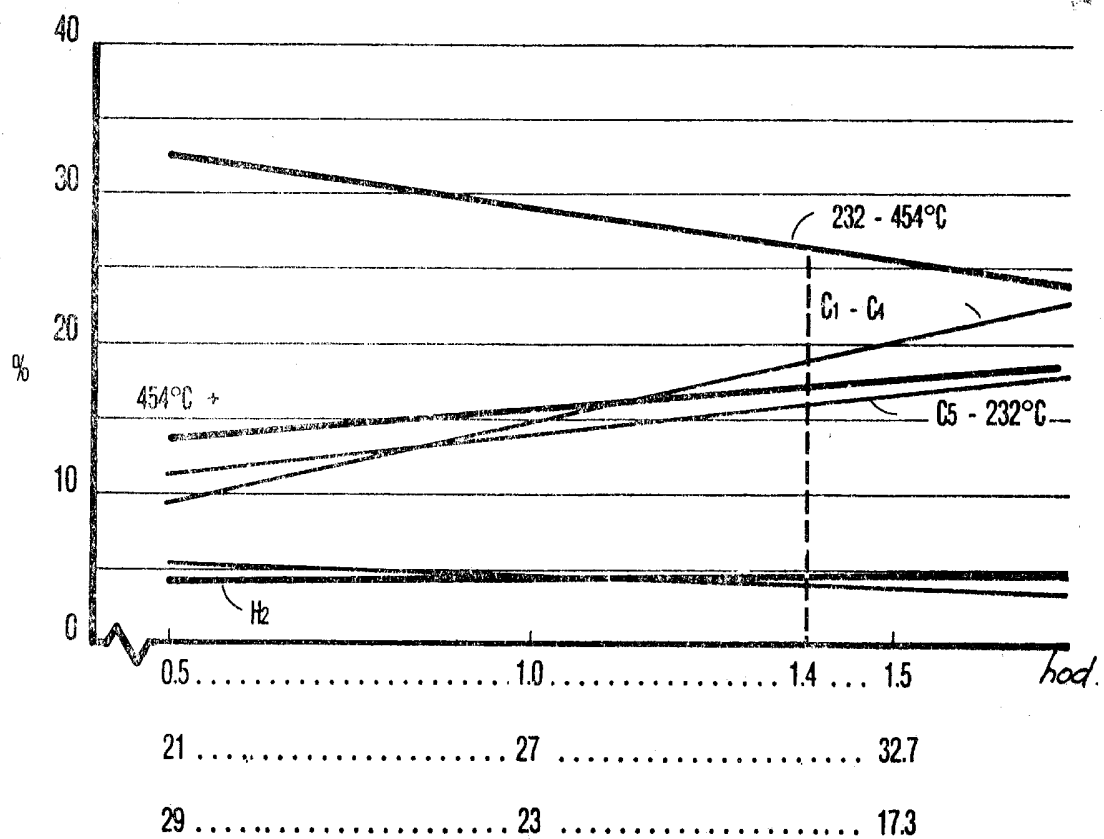
9. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že molový poměr vodíku k oxidu uhelnatému v syntézním plynu je menší než 1.

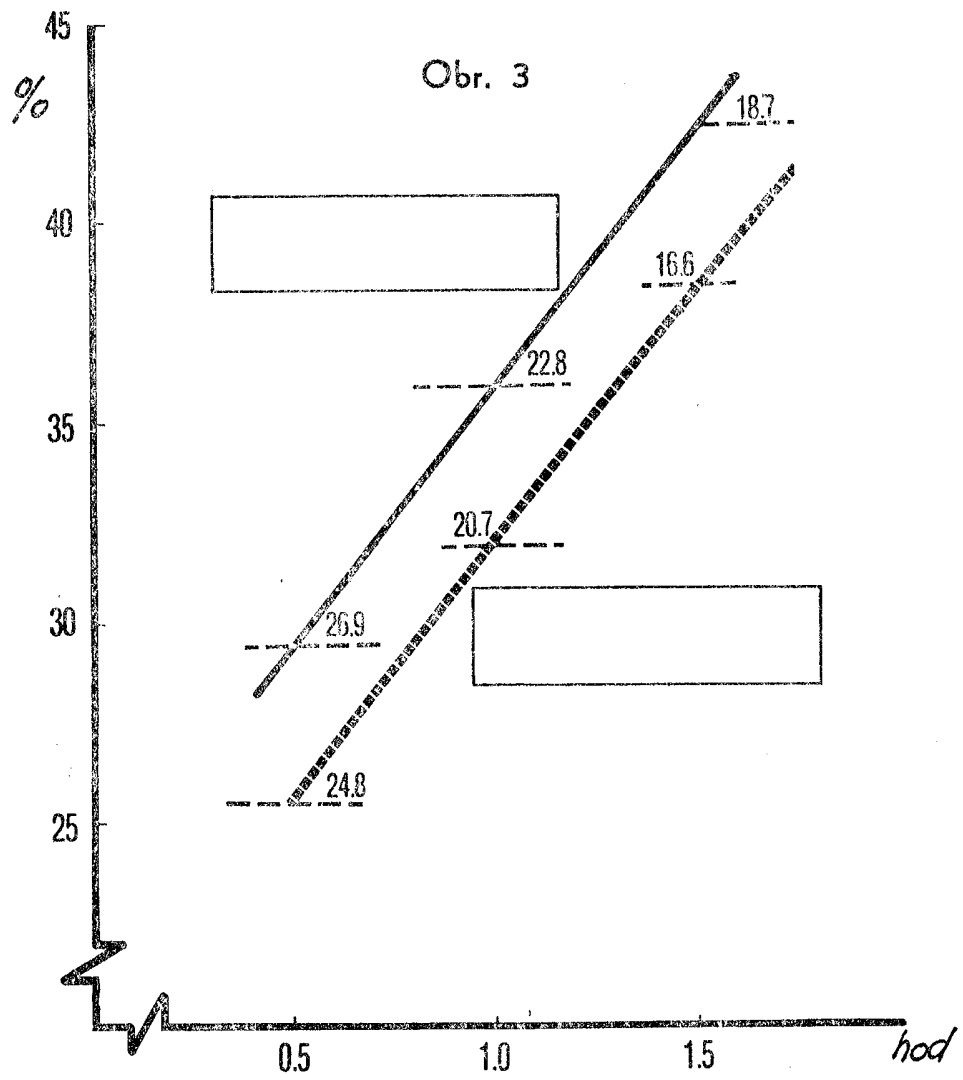
10. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že čistý výtěžek produktu ztekucování o teplotě varu do 454 °C je alespoň 30 % hmotnostních.

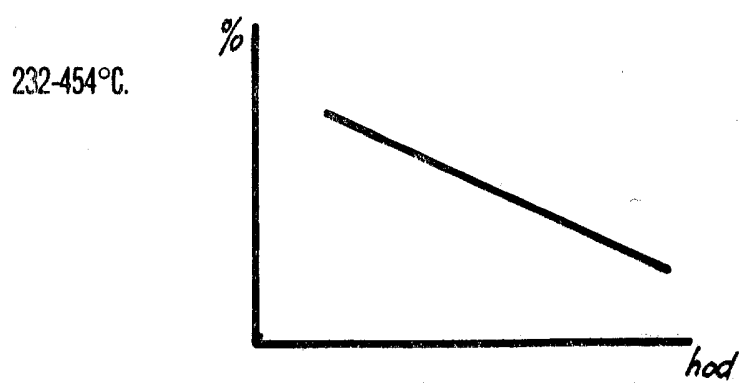
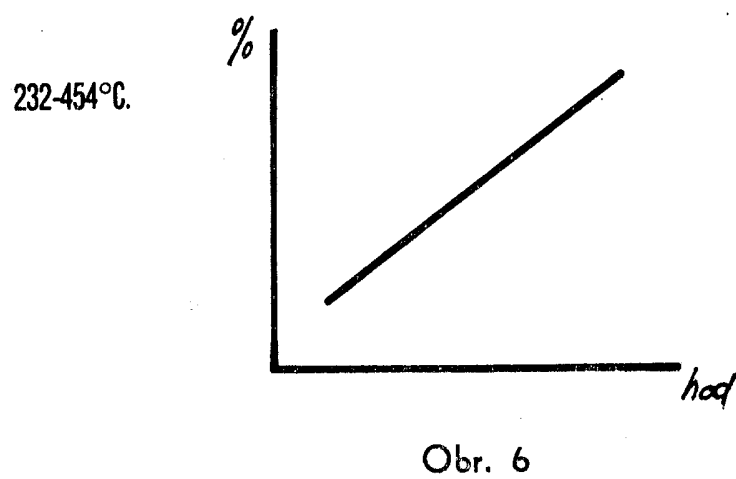
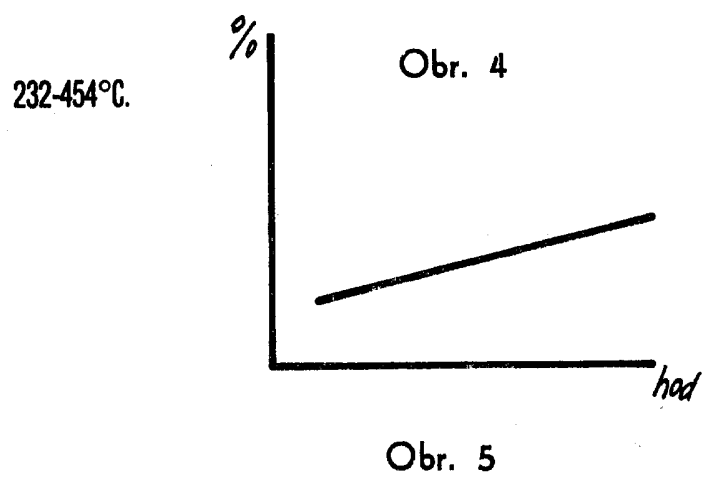
Obr. 1



Obr. 2







Obr. 7

