

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

94125

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 11.12.73 (P. 167217)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.07.75

Opis patentowy opublikowano: 15.12.1977

MKP C10g 1/04

Int. Cl². C10G 1/04

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: The Lummus Company,
Bloomfield (Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób oddzielania nierozpuszczalnego materiału od produktu upłynniania węgla

Przedmiotem wynalazku jest sposób oddzielania nierozpuszczalnego materiału do produktu upłynniania węgla, a zwłaszcza sposób odpopielania tego produktu.

Węgiel może być przekształcony w wartościowe produkty za pomocą poddawania go ekstrakcji rozpuszczalnikami przy zastosowaniu lub bez zastosowania wodoru dla wytworzenia mieszanki ekstraktu węglowego i nierozpuszczonej węglowej pozostałości łącznie z nierozpuszczalnymi ekstrahowalnymi węglowymi substancjami, fuzytem i mineralnymi substancjami lub popiołem.

Bardzo drobno rozdrobniona substancja lub popiół i nieprzereagowany węgiel muszą być oddzielone od węglowego ekstraktu i ta czynność oddzielania stanowi podstawową trudność procesu ekstrakcji węgla. Występujące w procesach solwatacji cząstki o bardzo małych wymiarach stwarzają trudności przy zastosowaniu znanych sposobów oddzielania takich jak filtrowanie, odwirowywanie lub osadzanie. Próby zastosowania filtracji nie powiodły się zwłaszcza ze względu na zatykanie porów filtra oraz ze względu na duże wydatki związane z konstruowaniem filtrów o wymaganej powierzchni filtracyjnej.

Osadzanie grawitacyjne też daje ograniczone efekty ze względu na małe prędkości osadzania i niewystarczające usuwanie popiołu. Odwirowywanie również nie daje dobrych rezultatów na skutek wysokich kosztów oraz ze względu na trudności oddzielenia lżejszych rozdrobnionych materiałów.

Znany jest z patentu Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3607716 sposób oddzielania nierozpuszczalnego materiału z produktu upłynniania węgla bez stosowania filtracji a przy użyciu frakcjonującego rozpuszczalnika, takiego jak heksan, jednak usuwaniu popiołu za pomocą takich frakcjonujących rozpuszczalników towarzyszy ubytek pożądanych produktów pochodnych węgla. Dodatkowo sposób ten wymaga stosowania wysokiego ciśnienia co powoduje, że koszty całego procesu są wysokie.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu oddzielania bardzo rozdrobnionego nierozpuszczalnego materiału od produktu upłynniania węgla, który to sposób nie wymaga filtrowania. Cel wynalazku został osiągnięty przez to, że produkt upłynniania węgla oraz ciekły aktywator wprowadza się do strefy

grawitacyjnego osadzania przy czym 5% objętościowych aktywatora destyluje w temperaturze co najmniej około 177°C ale nie przekraczającej około 399°C a aktywator ma charakterystyczny współczynnik K wynoszący co najmniej 9,75 przy czym

$$K = \frac{\sqrt[3]{T_B}}{G}$$

gdzie T_B jest molową średnią temperaturą wrzenia w stopniach R, a G jest ciężarem właściwym w temperaturze 16°C.

Charakterystyczny współczynnik ciekłego aktywatora jest większy od charakterystycznego współczynnika rozpuszczalnika upłynniania węgla. Ilość dodawanego ciekłego aktywatora jest wystarczająca do rozpoczęcia i utrzymania grawitacyjnego osadzania nierozpuszczalnego materiału, przy czym dokonuje się odprowadzanie roztworu z górnej strefy odpływu gdzie roztwór jest zasadniczo pozbawiony nierozpuszczalnego materiału, a także odzyskuje się ze strefy osadzania górnego produkt zasadniczo pozbawiony nierozpuszczalnego materiału. Z dolnego odpływu odprowadza się produkt zawierający nierozpuszczalny materiał.

Charakterystyczny współczynnik oznacza wskaźnik aromatyzacji, parafinizacji węglowodorów i frakcji naftowych, co opisuje Watson and Nelson w Ind. Eng. Chem. 25880, (1933), przy czym bardziej parafinowane materiały mają wyższy charakterystyczny współczynnik K . Zastosowany ciekły aktywator ma charakterystyczny współczynnik K przewyższający 9,75. Charakterystyczny współczynnik K dla ciekłego aktywatora ma wartość, ogólnie o co najmniej 0,25 jednostki większą od charakterystycznego współczynnika rozpuszczalnika upłynniania węgla.

Poniższa tablica podaje przykładowe charakterystyczne współczynniki K dla różnych materiałów

Tablica 1

Antracen	8,3
Naftalen	8,4
Destylat smoły węglowej w temp. 219–260°C	8,8
Destylat smoły węglowej w temp. 280–482°C	9,1
Destylat smoły węglowej w temp. 316–482°C	9,0
Destylat smoły węglowej w temp. 204–232°C	9,4
Benzen	9,8
Czterowodoronaftalen	9,8
o-ksylen	10,3
Dziesięciowodoronaftalen	10,6
Cykloheksan	11,0
Kerosen o zakresie temp. wrzenia 219–260°C	11,9
n-Dodecylobenzen	12,0
Oligomery propylenu (pentamer)	12,2
Cetan	12,8
Tridekan	12,8
n-Heksan	12,9
Heksadekan lub cetan	13,0

Ponadto ciecz stosowana do zwiększenia i aktywowania oddzielania nierozpuszczalnego materiału posiada składniki z których 5% objętościowych destyluje w temperaturze co najmniej około 121°C, a 95% objętościowych destyluje w temperaturze co najmniej około 177°C, ale nie większej niż 399°C. Ciekły aktywator zawiera składniki z których 5% objętościowych destyluje w temperaturze co najmniej około 154°C, a najkorzystniej w temperaturze co najmniej około 204°C. Korzystnie jest jeśli 95% objętościowych destyluje w temperaturze nie przekraczającej około 316°C. Najbardziej korzystny ciekły aktywator ma składniki z których 5% objętościowych destyluje w temperaturze co najmniej około 219°C, a 95% objętościowych destyluje w temperaturze nie większej niż około 260°C.

Ciekły aktywator może być węglowodorem, na przykład czterowodoronaftalen, którego składniki mają takie same temperatury, w którym to przypadku temperatury 5% i 95% objętości destylacji. W takim przypadku temperatura wrzenia węglowodoru musi wynosić co najmniej około 177°C dla spełnienia wymagania odnośnie temperatury destylacji 5% objętościowych tu wynoszącej co najmniej około 121°C i temperatury destylacji 95% objętościowych wynoszącej co najmniej około 177°C. Ciekły aktywator jest korzystnie mieszkanką węglowodorów, dla których temperatury destylacji 5% i 95% objętościowych nie są takie same.

Temperaturę destylacji 5% i 95% objętościowych można łatwo określić za pomocą badania według ASTM nr D 86-67 lub D 1160, przy czym to pierwsze badanie korzystnie nadaje się dla tych cieczy, które mają temperaturę destylacji 95% objętościowych poniżej 316°C, a drugie badanie dla cieczy o temperaturze destylacji powyżej 316°C. Sposoby określenia tych temperatur są znane. Należy zaznaczyć, że podane temperatury skorygowane są do ciśnienia atmosferycznego.

Przykładowo ciekłymi aktywatorami są: nafta lub frakcja nafty z parafinowej lub mieszanej ropy naftowej, pośrednie destylaty, lekkie lotne oleje i frakcje lotnych oleji z parafinowej lub mieszanej ropy naftowej, alkilobenzeny z bocznymi łańcuchami zawierającymi dziesięć lub więcej atomów węgla, parafinowe węglowodory zawierające więcej niż 12 atomów węgla, białe oleje lub frakcje białych olejów, pochodne ropy naftowej, α -olefiny zawierające więcej niż 12 atomów węgla, całkowicie uwodornione naftaleny i podstawione naftaleny, oligomery propylenu, pentamer i wyższe, czterowodoronaftalen, ciężkie frakcje naftowe, itp. Najkorzystniejszymi ciekłymi aktywatorami są frakcje naftowe, białe oleje, całkowicie uwodornione naftaleny i podstawione naftaleny oraz czterowodoronaftalen.

Ilość ciekłego aktywatora zastosowanego do zwiększenia i aktywowania oddzielania nierozpuszczalnej substancji od produktu upłynniania węgla zmienia się w zależności od rodzaju zastosowanego aktywatora, rozpuszczalnika upłynniania węgla, węgla użytego jako początkowego materiału i sposobu upłynniania węgla. Ilość zastosowanego ciekłego aktywatora powinna być zmniejszona do minimum dla zmniejszenia ogólnych kosztów procesu. Przy zastosowaniu ciekłego aktywatora o kontrolowanej aromatyzacji można przeprowadzić oddzielanie nierozpuszczalnego materiału przy minimalnych ilościach ciekłego aktywatora. Ogólnie rzecz biorąc, wagowy stosunek ciekłego aktywatora do węglowego roztworu można zmieniać w zakresie od około 0,2 : 1 do około 3,0 : 1, korzystnie od około 0,3 : 1 do około 2,0 : 1 i najkorzystniej od około 0,3 : 1 do około 1,5 : 1.

Przy stosowaniu ciekłego aktywatora według wynalazku, którym jest frakcja naftowa o temperaturze destylacji 5% i 95% objętościowych wynoszącej odpowiednio 219°C i 250°C, najlepsze wyniki daje stosowanie stosunku wagowego ciekłego aktywatora do roztworu węglowego rzędu 0,4 : 1 do 0,6 : 1. Można stosować większe ilości ciekłego aktywatora ale jest to nieekonomiczne. Dodatkowo zastosowanie nadmiernej ilości ciekłego aktywatora można powodować wytrącanie lub oddzielanie nadmiernej ilości pożądaných produktów pochodnych węgla z ekstraktu węglowego. Gdy zwiększy się ilość zastosowanego ciekłego aktywatora, wówczas oddziela się większą ilość popiołu z roztworu węglowego, ale to zwiększone oddzielanie odbywa się wraz ze zwiększonym oddzielaniem pożądaných produktów pochodnych węgla z roztworu węglowego.

Stosując ciekłe aktywatory według wynalazku można używać minimalną ilość rozpuszczalnika do oddzielania popiołu od roztworu węglowego, bez nadmiernych strat pożądaných produktów pochodnych węgla. Węgiel, taki jak bitumiczny w przeliczeniu na pozbawiony wilgoci popiół może zawierać od około 5% do około 10% nierozpuszczalnego materiału, takiego jak fuzyt i minimalną ilość węgla od około 5% do około 10% w przeliczeniu na pozbawiony wilgoci popiół. W odzyskiwaniu produktów pochodnych węgla za pomocą solwatacji potencjalny ubytek mierzy się za pomocą ilości produktu otrzymanego w temperaturze 454°C, który nie jest odzyskany z węgla, ponieważ jest on frakcją, która zawiera nierozpuszczalny węglowy materiał, taki jak fuzyt, którego nie można odzyskać z resztkowego stałego produktu odpopielania węgla.

Według wynalazku w przeliczeniu na pozbawiony wilgoci popiół ubytek składników produktu otrzymywanego w temperaturze 454°C może być utrzymany na poziomie wyższym niż około 40% części wagowych a korzystnie nie wyższym niż 25% części wagowych. Ogólnie rzecz biorąc, ubytek tych produktów wynosi od około 10% do około 25%. Całkowity produkt węglowy zawierający wyekstrahowaną substancję węglową łącznie z ciekłym aktywatorem, rozpuszczalnikiem upłynniania oraz gazem, zawiera poniżej około 1% nierozpuszczalnego materiału. Przeważnie produkt węglowy zawiera mniej niż 0,1% nierozpuszczalnego materiału, a najkorzystniej poniżej 0,05% tego materiału. Ilość nierozpuszczalnego materiału, która dopuszczalna jest w węglowym produkcie zależy od norm tego produktu, a odpopielanie regulowane jest dla uzyskania wymaganych warunków technicznych.

W oparciu o węgiel typu Illinois wytwarzanie węglowego produktu zawierającego poniżej 0,05% wagowych nierozpuszczalnego materiału odpowiada usunięciu 99% popiołu. Ilość usuniętego popiołu dla wytworzenia węglowego produktu o wymaganej procentowej ilości nierozpuszczalnego materiału zależy od początkowej zawartości popiołu w węglu. Tak więc według wynalazku do roztworu węglowego dodaje się ciekły aktywator w ilości powyżej opisanej dla uzyskania węglowego produktu, w którym znajduje się nierozpuszczalny materiał w ilości poniżej 1% wagowego, a najkorzystniej poniżej 0,05% wagowych.

Przy ubytku produktu uzyskiwanego w temperaturze 454°C w ilości od około 10% do około 40% wagowych, korzystnie od około 10% do około 25% wagowych w przeliczeniu na pozbawiony wilgoci popiół, to jest od około 60% do około 90% części wagowych wprowadzanego do procesu węgla odzyskuje się jako gazowe lub ciekłe paliwo. Ciekły aktywator może być także przygotowany przez mieszanie materiału

o charakterystycznym współczynniku K poniżej 9,75 z materiałem o charakterystycznym współczynniku K powyżej 9,75 pod warunkiem, że mieszanka ma charakterystyczny współczynnik K powyżej 9,75 oraz ma temperatury wrzenia jak opisano powyżej. Stosowanie mieszanych materiałów jest wygodnym sposobem regulowania charakterystycznego współczynnika.

Ogólnie oddzielanie nierozpuszczalnego materiału od ekstraktu węglowego prowadzi się w temperaturze od około 149°C do około 316°C, korzystnie od około 177°C do około 260°C i pod ciśnieniem od około 0 atm do około 21 atm. Można stosować wyższe ciśnienia, ale niższe ciśnienia są korzystniejsze.

Nierozpuszczalny materiał korzystnie oddziela się za pomocą grawitacyjnego osadzania, przy czym zasadniczo pozbawiony nierozpuszczalnych materiałów ekstrakt węglowy odzyskuje się jako górny odpływ, a nierozpuszczalny materiał stanowi dolny odpływ. Podczas takiego grawitacyjnego osadzania wielkość dolnego odpływu powinna być zmniejszona do minimum dla zminimalizowania strat cięższych produktów w dolnym odpływie. Dobór właściwej prędkości odprowadzania dolnego odpływu nie nastęca większej trudności dla fachowców. Przeciętnie, ilość odprowadzanej substancji wynosi od około 20 do około 25% części wagowych całkowitego materiału zasilania, to jest produktu upłynniania i ciekłego aktywatora. Okres czasu takiego osadzania wynosi od około 0,5 do około 6 godzin, korzystnie od około 0,5 do około 3 godzin.

Najkorzystniej według wynalazku produkt upłynniania węgla przed zmieszaniem go z ciekłym aktywatorem poddaje się operacji oddzielania co najmniej składników wrzących w przybliżeniu do temperatury destylacji właściwej dla 95% objętościowych ciekłego aktywatora. W ten sposób produkt upłynniania węgla jest pozbawiony składników wrzących w zakresie temperatur wrzenia ciekłego aktywatora, ułatwiając w ten sposób następne odzyskanie ciekłego aktywatora z produktu upłynniania węgla.

Wynalazek jest korzystny zwłaszcza z tego powodu, że nierozpuszczalne materiały można oddzielać z produktu upłynniania węgla bez konieczności filtracji. Sposób według wynalazku pozwala na znaczne zwiększenie wydajności oddzielania popiołu i nierozpuszczalnego materiału przy minimum ubytku pożądaných produktów pochodnych węgla i przy niewielkiej ilości stosowanego ciekłego aktywatora. Ponadto oddzielanie prowadzi się przy użyciu materiałów pochodzących z procesu, co ułatwia całość operacji.

Sposób według wynalazku różni się od procesu ekstrakcji tym, że ciekły aktywator nie jest zastosowany do ekstrakcji frakcji ciekłego ekstraktu węglowego lecz jest użyty do przyspieszania osadzania nierozpuszczalnego materiału.

Przedmiot wynalazku jest uwidoczniony w przykładzie wykonania na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia schemat sposobu oddzielania nierozpuszczalnego materiału od produktu upłynniania węgla, fig. 2 – grawitacyjny osadnik do odpopielania węgla.

Według wynalazku zmielony lub sproszkowany węgiel najczęściej bitumiczny, podbitumiczny lub brunatny, korzystnie węgiel bitumiczny, przewodem 10 wprowadza się do strefy szlamowania 11 lub solwatacji węgla, do której wprowadza się również przewodem 12 rozpuszczalnik upłynniania węgla. Rozpuszczalnikiem upłynniania węgla może być każdy ze znanych rozpuszczalników upłynniania węgla, zarówno rozpuszczalników donatorów wodoru, rozpuszczalników donatorów bezwodorowych jak i ich mieszanek. Rozpuszczalniki te są dobrze znane.

Rozpuszczalnik upłynniania węgla jest rozpuszczalnikiem działającym w temperaturze 316–482°C, który odzyskuje się z produktu upłynniania węgla i którego nie poddaje się uwodornieniu po jego odzyskaniu. Rozpuszczalnik dodaje się do węgla w ilości wystarczającej do pożądanego przeprowadzenia go w stan ciekły i ogólnie rozpuszczalnik dodaje się w takiej ilości, żeby stosunek wagowy rozpuszczalnika do węgla wynosił od około 1 : 1 do około 20 : 1, korzystnie od około 1,5 : 1 do około 5 : 1.

Pastę węglową odprowadza się ze strefy 11 poprzez przewód 13 i wprowadza się do strefy upłynniania 14, gdzie węgiel przekształca się w ciekłe produkty. Strefa ta może być katalityczna lub niekatalityczna oraz może pracować w obecności dodawanego wodoru lub bez jego dodawania. Uwodornienie odbywa się w stałym lub fluidalnym złożu katalizatora. Szczegóły upłynniania węgla nie stanowią żadnej części wynalazku. Upłynnianie węgla prowadzi się w obecności dodawanego wodoru. Jak wiadomo uwodornienie zwiększa odzysk produktów węglowych, a także zmniejsza zawartość siarki i azotu w odzyskanym ciekłym produkcie węglowym. Upłynnianie węgla prowadzi się korzystnie w przeciwpłdowym wrzącym złożu co jest znane i zostało opisane w patencie USA nr 2 987 465. Strefa upłynniania węgla zawiera urządzenie do odzyskania różnych gazowych produktów.

Produkt upłynniania węgla zawierający ciekły ekstrakt węglowy nierozpuszczalnej substancji węglowej w rozpuszczalniku upłynniania węgla oraz nierozpuszczalny materiał w postaci popiołu i nierozpuszczonego węgla odprowadza się ze strefy upłynniania 14 poprzez przewód 15 i wprowadza się do strefy oddzielania 16 dla oddzielenia z produktu upłynniania węgla materiałów wrzących poniżej temperatury destylacji 95% objętościowych dla ciekłego aktywatora stosowanego do pobudzania i zwiększania oddzielania

nierozpuszczalnego materiału. Strefa oddzielania 16 może obejmować atmosferyczną lub podciśnieniową komorę lub wieżę rozpyłową i korzystnie strefa oddzielania służy do oddzielania składników wrzących w temperaturze do około 288°C.

Odprowadzony ze strefy oddzielania 16 przewodem 17 produkt upłynniania węgla, który jest pozbawiony składników wrzących w temperaturze do około 288°C miesza się w przewodzie 21 z ciekłym aktywatorem o regulowanej aromatyzacji. Charakterystyczny współczynnik ma wartość o co najmniej 0,25 jednostki większą od wartości charakterystycznego współczynnika dla rozpuszczalnika upłynniania węgla. Ciekły aktywator jest frakcją naftową mającą temperaturę destylacji 5% objętościowych i 95% objętościowych w granicach od około 219–260°C i pochodzi z destylatu naftalenowego lub parafinowego.

Połączony strumień produktu upłynniania węgla i ciekłego aktywatora w przewodzie 22 wprowadza się do strefy 23 oddzielania grawitacyjnego zawierającej znany osadnik, w którym zasadniczo pozbawiony ciał stałych górny odpływ roztworu oddziela się od zawierającego ciała stałe dolnego odpływu. Chociaż grawitacyjny osadnik może być dowolnym znanym osadnikiem, to jednak korzystnie ma on konstrukcję pokazaną na fig. 2.

Górny odpływ roztworu zasadniczo pozbawiony nierozpuszczalnego materiału ze strefy oddzielania 23 przewodem 24 wprowadza się do strefy odzyskiwania 25, służącej do odzyskiwania ciekłego aktywatora i różnych frakcji z ekstraktu węglowego. Strefa odzyskiwania 25 składa się z jednej lub większej ilości kolumn frakcjonujących dla destylowania różnych frakcji z produktu. Strefa odzyskiwania 25 służy do odzyskiwania pierwszej frakcji mającej temperaturę destylacji 5% i 95% objętościowych odpowiednio od około 219°C do około 260°C i stosowanej jako ciekły aktywator dla pobudzenia oraz zwiększenia oddzielania materiału stałego od produktu upłynniania węgla, drugiej frakcji (260–316°C), która może być zastosowana jako destylowana mieszanka paliwowa, trzeciej frakcji (316–482°C), której część może być użyta w przewodzie 12 jako rozpuszczalnik upłynniania węgla i której dalsza część może być odzyskana jako produkt, a z której uboczny produkt (482°C) o małej zawartości popiołu i zmniejszonej zawartości siarki może być zastosowany jako paliwo lub też może być poddany dalszym zabiegom.

Ciekły aktywator odzyskany w strefie odzyskiwania miesza się z produktem upłynniania węgla w przewodzie 17 i przygotowaną mieszanke wprowadza się do obiegu przewodem 26.

Dolny odpływ ekstraktu, w którym zawarty jest zdyspergowany nierozpuszczalny materiał odprowadzany ze strefy oddzielania 23 wprowadza się przewodem 31 do strefy destylacji 32, gdzie destyluje się materiał wrzący w temperaturze poniżej 482°C i wprowadza się go przewodem 33 do strefy odzyskiwania 25. Dolną osiadłą w kolumnie warstwę destylacji, która bogata jest w popiół, poddaje się następnie prażeniu lub koksovaniu w przewodzie 34. Część tej warstwy można stosować jako materiał zasilający w procesie częściowego utleniania przy produkcji wodoru. Można stosować część tej warstwy jako przemysłowe paliwo. Te i inne zastosowania powinny być oczywiste z powyższego opisu dla znawców tej dziedziny techniki. Według wynalazku dolna warstwa w przewodzie 34 zawiera od około 10% do około 40% wagowych węgla pozbawionego wilgoci i popiołu. Produkt węglowy odzyskany ze stref 16 i 25 łącznie z rozpuszczalnikiem upłynniania węgla i ciekłym aktywatorem zawiera poniżej 1% a korzystnie poniżej 0,05% wagowych nierozpuszczalnego materiału.

Grawitacyjny osadnik według wynalazku jest przykładowo pokazany na fig. 1. Osadnik 100 zawiera cylindryczną główną część 101 oraz odpowiednio wypukłe górne i dolne dno 102 i 103. Główna część 101 zaopatrzona jest w otwór 104 wlotowy, który usytuowany jest prostopadle do głównej osi osadnika 100 w jego środkowej części. Górne dno zaopatrzone jest w ukośny przelewowy otwór 105 a dolne dno 103 zaopatrzone jest w ukośny wylotowy otwór 106, przy czym oba nachylone są pod kątem około 55°.

Osadnik 100 nachylony jest pod kątem względem poziomu wynoszącym korzystnie od około 45° do około 60°. Mieszanke produktu upłynniania węgla oraz ciekłego aktywatora wprowadza się do osadnika 100 poprzez wlotowy otwór 104, przy czym zasadniczo pozbawiony ciał stałych strumień górnego odpływu odprowadza się przez otwór 105 a zawierający ciała stałe strumień dolnego przepływu odprowadza się przez wylotowy otwór 106. Osadnik korzystnie działa w ten sposób, że od około 20 do około 25% części wagowych całkowitej ilości wprowadzanej mieszanki – produkt upłynniania węgla i ciekły aktywator – odprowadza się jako dolny odpływ roztworu.

Zastosowanie ukośnie ustawionego osadnika według wynalazku dla odpopielania produktu upłynniania węgla okazało się bardzo korzystne. Stosowanie osadnika w poziomym położeniu powoduje zbieranie się popiołu oraz ciężkich bitumów. Stosowanie osadnika w pionowym położeniu przeciwdziała gromadzeniu tych materiałów, ale daje mniejsze pole powierzchni osadzania niż uzyskiwane w poziomym osadniku. Zastosowanie ukośnego osadnika według wynalazku daje dobre wykorzystanie średnicy osadnika bez gromadzenia popiołu i bitumów.

Osadnik według wynalazku może być także stosowany do odpopielenia przez grawitacyjne osadzanie za pomocą sposobów innych niż sposób według wynalazku.

Wynalazek został dalej opisany na podstawie niżej podanych przykładów.

Wszystkie uwodorniane roztwory węglowe zastosowane w kolejnych przykładach odpopielenia oprócz nr 92 (40% węgla i 60% rozpuszczalnika) zostały przygotowane z pasty lub zawiesiny węglowej zawierającej 30% wagowych bitumicznego węgla (typu Illinois nr 6) i 70% wagowych destylatu smoły węglowej otrzymywanej w temperaturze 316–482°C. Pastę węglową razem z wodorem wprowadzano do katalitycznego reaktora zawierającego dostępny na rynku katalizator. Reaktor pracował w temperaturach i ciśnieniach odpowiednio w zakresie 399–454°C i zakresie 70–140 atm. Końcowy produkt z katalitycznego reaktora po ochłodzeniu do temperatury w zakresie 121–204°C jest wprowadzany do wysokociśnieniowego osadnika. Ciśnienie zawartości osadnika jest obniżane do ciśnienia atmosferycznego a bogaty w popiół ciekły produkt jest odprowadzany. Ten bogaty w popiół ciekły produkt nazywany jest roztworem węglowym.

Tablica 1 ukazuje zestaw danych analitycznych badań, które zostały otrzymane dla bogatych w popiół roztworów węglowych zastosowanych w przykładach odpopielenia rozpuszczalnikiem.

Tablica 2

Zestaw analitycznych danych roztworów węglowych
zastosowanych w przykładach odpopielenia rozpuszczalnikiem

Numer roztworu węglowego	1	11	36	38	21	66	92
Analityczne dane bogatych w popiół roztworów węglowych							
siarka w %	0,72	0,66	0,63	0,42	0,73	0,57	0,45
popiół w %	2,63	2,81	2,52	2,49	2,70	2,52	3,38
Nierozpuszczalne benzenowe związki w %	8,0	8,7	10,3	6,4	10,7	7,36	8,10

Tablica 3

Charakterystyczne współczynniki będące miarą aromatyzacji
i/lub parafinizacji ciekłych aktywatorów
w przykładach odpopielenia

Ciekła	Charakterystyczny współczynnik	Temperatury 5%–95% objętości destylatu w °C	Uwagi
A	9,41	204–232	Destylat smoły pogazowej
B	8,78	219–260	Destylat smoły węglowej
C	9,82	206	Czterowodoronaftalen
D	11,9	219–260	Destylat przygotowany z ropy

Przykład I. 300 g bogatego w popiół roztworu węglowego nr 1 i 1200 g ciekłego aktywatora A wprowadzono do dwulitrowej elektrycznie ogrzewanej wstrząsowej kolby ze stali nierdzewnej. Średnica kolby wynosiła 10,8 cm a jej długość po prostej stronie wynosiła 45,7 cm. Kolba była zaopatrzona w dolny zawór czerpalny 6,35 mm. Zawartość kolby wstrząsano i ogrzewano do temperatury 260°C w ciągu około 30 minut. Następnie umożliwiono pionowe osadzanie zawartości kolby w ciągu 4 godzin w temperaturze 260°C bez wstrząsania.

Pod koniec okresu osadzania 150 g bogatego w popiół dolnego odpływu roztworu odprowadzono poprzez dolny zawór. Pozostałą zawartość kolby odprowadzono przez dolny zawór i ten ubogi w popiół roztwór analizowano na zawartość popiołu. Zawartość popiołu w tym roztworze wynosiła 0,25% wagowych, co odpowiada usunięciu 57% popiołu. Przykład ten ilustruje niesprawność ciekłego aktywatora typu aromatycznego, to jest mającego charakterystyczny współczynnik K poniżej 0,75 pomimo stosowania stosunku wagowego ciekłego aktywatora do roztworu węglowego 4 : 1.

Przykład II. 300 g bogatego w popiół roztworu węglowego nr 11 i mieszanę 300 g ciekłego aktywatora oraz 900 gramów ciekłego rozpuszczalnika B wprowadzono do dwulitrowej kolby opisanej

w przykładzie I. Zawartość kolby wstrząsając ogrzewano do temperatury 260°C w ciągu około 30 minut. Wówczas umożliwiono pionowe osadzanie zawartości kolby bez wstrząsania w temperaturze 260°C w ciągu 4 godzin. Pod koniec okresu osadzania 258 g bogatego w popiół dolnego odpływu roztworu odprowadzono przez dolny zawór. Pozostałą zawartość kolby odprowadzono przez dolny zawór i ten ubogi w popiół roztwór zawierał 0,01% wagowych popiołu, co odpowiada usunięciu 98% popiołu.

Przykład ten ukazuje sprawność ciekłego aktywatora przy stosunku wagowym ciekłego aktywatora do roztworu węglowego około 1 : 1.

Przykład III. Zastosowano tłoczoną kolbę z organicznego szkła o pojemności 1500 ml, która zaopatrzona była w czterołopatkowy mieszalnik, termometr, płaszcz ogrzewczy, chłodnicę zwrotną i kroplomierz.

450 g bogatego w popiół roztworu węglowego nr 36 wiano do kolby. Zawartość kolby stale mieszając ogrzano do temperatury 177°C w ciągu 30 minut, 585 g ciekłego aktywatora C dodano kroplując w ciągu około 1 godziny. Mieszanie i temperaturę 177°C utrzymywano podczas dodawania antyrozpuszczalnika. Wówczas zawartość kolby mieszano w ciągu dodatkowego okresu 30 minut w temperaturze 177°C . Po zaprzestaniu mieszania zawartość kolby osiadła w ciągu 4 godzin w temperaturze 177°C .

750 g ubogiego w popiół odpływu dolnego roztworu pobrano pipetą z kolby i analizowano na zawartość popiołu. Kolbę rozebrano i odlano z niej bogaty w popiół roztwór dolnego przepływu. Stwierdzono, że zawartość popiołu w tym roztworze wynosiła 0,03% wagowego, co odpowiada usunięciu popiołu 94,7%. Przykład ten ilustruje sprawność ciekłego aktywatora według wynalazku przy braku rozcieńczalnika i przy wagowym stosunku ciekłego aktywatora do roztworu węglowego 1,3 : 1.

Przykład IV. Zastosowano wyposażenie podobne jak w przykładzie III. 650 g bogatego w popiół roztworu węglowego nr 38 wiano do kolby o pojemności 1500 ml. Jej zawartość mieszając ogrzewano do temperatury 177°C w ciągu 30 minut. 350 g ciekłego aktywatora D dodawano kroplując w ciągu 1 godziny za pomocą kroplomierza. Podczas tego dodawania utrzymano mieszanie i temperaturę 177°C wewnątrz kolby. Następnie zawartość kolby mieszano w temperaturze 177°C w ciągu dodatkowego okresu 30 minut. Po zaprzestaniu mieszania umożliwiono osadzanie zawartości kolby w ciągu 4 godzin w temperaturze 177°C . 708 g ubogiego w popiół roztworu górnego pobrano pipetą z kolby a następnie przeanalizowano na zawartość popiołu. Wówczas rozebrano kolbę i odlano z kolby bogaty w popiół roztwór dolnego odpływu. Zawartość popiołu w ubogim w popiół roztwór górnego przepływu wynosiła 0,03% wagowego, co odpowiada usunięciu 98,7% popiołu. Przykład ten ilustruje sprawność ciekłego aktywatora według wynalazku przy braku rozcieńczalnika i przy stosunku wagowym ciekłego aktywatora do roztworu węglowego około 0,54 : 1.

Przykład V. Zastosowano aparaturę identyczną jak w przykładzie III. 450 g bogatego w popiół roztworu węglowego nr 11 i 650 g ciekłego aktywatora B wiano do kolby o pojemności 1500 ml. Mieszanke ogrzano w temperaturze 177°C mieszając w ciągu około 30 minut. 100 g ciekłego aktywatora D dodano kroplując w ciągu około 1 godziny ciągle mieszając i utrzymując temperaturę 177°C . Następnie zawartość kolby mieszano dodatkowo w temperaturze 177°C w ciągu 30 minut.

Po zaprzestaniu mieszania umożliwiono osadzanie mieszanek w okresie 5 godzin. 912 g ubogiego w popiół roztworu górnego pobrano pipetą z kolby i następnie analizowano na zawartość popiołu. Rozebrano kolbę i odlano z niej 268 g bogatego w popiół roztworu dolnego odpływu. W ubogim w popiół roztworze górnego odpływu stwierdzono zawartość 0,05% wagowych, która odpowiada usunięciu 96,4% popiołu. Przykład ten ilustruje sprawność ciekłego aktywatora przy stosunku wagowym ciekłego aktywatora do roztworu węglowego 1,4 : 1.

Przykład VI. Do odpopielania roztworu węglowego nr 21 zastosowano urządzenie pokazane na fig. 2.

Ciekłym aktywatorem był czterowodoronaftalen a stosunek wagowy ciekłego aktywatora do roztworu węglowego wynosił około 2 : 1. Osadnik pracował w temperaturze 243°C i pod ciśnieniem 14 atm a czas pobytu w nim czynnika wynosił rzędu 2 godzin. Zawartość popiołu w odpływie górnego roztworu wynosiła poniżej 0,01% wagowego, co odpowiada usunięciu 99% popiołu.

Przykład VII. Zastosowano urządzenie pokazane na fig. 2 dla odpopielania roztworu węglowego nr 92 stosując ciekły aktywator D. Warunki i wyniki podane zostały w tablicy 4.

Tablica 4

	Badania 7A	Badania 7B	Badania 7C
Roztwór węglowy	92	66	92
Stosunek ciekiego aktywatora do roztworu węglowego w %	0,40	0,45	0,50
Temperatura osadzania w °C	282	232	282
Ciśnienie osadzania w atm	22	22	22
Czas osadzania w godz.	1,8	2,0	1,8
Zawartość popiołu w górnej strefie odpływu w %	0,030	<0,01	0,025
Usunięcie popiołu w %	99,17	99+	99,23
Zawartość składników uzyskiwanych w 454°C w dolnej strefie odpływu w %	14,8	17,2	21,8

Przykład VIII. Podane poniżej w tablicy 5 wyniki badań laboratoryjnych wskazują różnice pomiędzy ciełym aktywatorem według wynalazku i heksanem jako ciełym aktywatorem, przy czym heksan jest parafinową cieczą, która nie ma parametrów wrzenia ciekiego aktywatora według wynalazku.

Tablica 5

	Badania 8A	Badania 8B	Badania 8C
Roztwór węglowy	92	92	92
Cieły aktywator	heksan	heksan	D
Stosunek ciekiego aktywatora do roztworu węglowego	0,40	0,50	0,50
Temperatura w °C	204	204	204
Ciśnienie w atm	7	7	0
Czas osadzania w godz.	4,0	4,0	4,0
Zawartość popiołu w górnej strefie odpływu w %	1,60	0,77	<0,01
Usunięcie popiołu w %	59,2	81,0	>99,7
Zawartość składników uzyskiwanych w 454°C w dolnej strefie odpływu w %	39,2	50,3	26,8

Powyższe wyniki wskazują na różnicę sprawności heksanu i ciekiego aktywatora według wynalazku.

Przykład IX. W typowym badaniu według wynalazku opartym na wprowadzeniu przewodem 10 18,1 kg surowca węglowego i 0,6 kg wodoru do strefy upłynniania ilość odzyskanego czystego upłynnionego węglowego produktu w strefie 16 i strefie odzyskiwania 25 wynosiła około 9,1 kg, ilość gazu zastosowanego w strefie upłynniania wynosi około 5,0 kg a ilość reszkowego produktu węglowego w przewodzie 34 wynosi około 4,5 kg, z czego około 1,8 kg stanowi popiół. Oznacza to usunięcie około 99% części wagowych popiołu przy utracie około 18% części wagowych pozbawionego wilgoci i popiołu węglowego produktu w przeliczeniu na doprowadzony do obiegu pozbawiony wilgoci i popiołu węglowy surowiec.

Przykład X. Odpopielono w laboratorium roztwór węglowy nr 92 stosując cieły aktywator D a wyniki podano w tablicy 6.

Tablica 6

	Badania 10A	Badania 10B
Stosunek wagowy cieczy do węgla	0,50	0,59
Temperatura w °C	177	177
Ciśnienie w atm	0	0
Zawartość popiołu		
w górnej strefie odpływu w %	<0,01	<0,01
Usunięcie popiołu w %	>99,7	>99,7
Zawartość składników		
uzyskiwanych w 454°C		
w dolnej strefie odpływu w %	26,0	27,5

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oddzielania nierozpuszczonego materiału od produktu upłynniania węgla otrzymanego z surowca węglowego i zawierającego substancję węglową rozpuszczoną w rozpuszczalniku upłynniania węgla oraz materiał nierozpuszczalny, które kieruje się do strefy rozdzielania skąd odbiera się produkt zasadniczo wolny od materiału nierozpuszczalnego oraz produkt zawierający materiał nierozpuszczalny, z n a m i e n n y t y m, że produkt upłynniania węgla oddziela się od materiału nierozpuszczalnego za pomocą osadzania grawitacyjnego i w tym celu do strefy grawitacyjnego osadzania wprowadza się produkt upłynniania węgla oraz ciekły aktywator, przy czym jako aktywator stosuje się ciecz, której 5% objętościowych destyluje się w temperaturze co najmniej około 120°C i 95% objętościowych destyluje w temperaturze co najmniej około 175°C, ale nieprzekraczającej około 400°C, która ma charakterystyczny współczynnik K wynoszący co najmniej 9,75 obliczony ze wzoru

$$K = \frac{\sqrt[3]{T_B}}{G}$$

w którym T_B oznacza średnią molową temperaturę wrzenia w stopniach Rankina, G oznacza ciężar właściwy w temperaturze 16°C/ 16°C, ciekły aktywator ma charakterystyczny współczynnik większy od charakterystycznego współczynnika rozpuszczalnika upłynniania węgla i dodaje się go w ilości wystarczającej do zapoczątkowania i utrzymywania grawitacyjnego osadzania nierozpuszczalnego materiału, aby otrzymać produkt górny zasadniczo pozbawiony nierozpuszczalnego materiału i produkt dolny zawierający materiał nierozpuszczalny.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że ciekły aktywator stosuje się w ilości odpowiadającej stosunkowi wagowemu ciełego aktywatora do roztworu węglowego około 0,2 : 1 – 3,0 : 1.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że ciekły aktywator stosuje się w ilości odpowiadającej stosunkowi wagowemu ciełego aktywatora do roztworu węglowego około 0,3 : 1 – 2,0 : 1.

4. Sposób według zastrz. 3, z n a m i e n n y t y m, że osadzenie grawitacyjne prowadzi się w temperaturze około 150°C – 315°C i pod ciśnieniem od około 0–35 atm.

5. Sposób według zastrz. 4, z n a m i e n n y t y m, że jako ciekły aktywator stosuje się frakcję naftową mającą charakterystyczny współczynnik K w przybliżeniu równy 11,9, której 5% objętościowych destyluje w temperaturze nie niższej niż około 220°C, a 95% objętościowych destyluje w temperaturze nie wyższej niż około 260°C.

6. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się ciekły aktywator, którego 95% objętościowych destyluje w temperaturze nieprzekraczającej około 320°C.

7. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako ciekły aktywator stosuje się czterowodoronaftalen.

8. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako ciekły aktywator stosuje się mieszanę węglowodorów.

9. Sposób według zastrz. 8, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się ciekły aktywator, którego 5% objętościowych destyluje w temperaturze co najmniej około 155°C.

10. Sposób według zastrz. 9, znamienny tym, że stosuje się ciekły aktywator, którego 5% objętościowych destyluje w temperaturze co najmniej około 200°C.

11. Sposób według zastrz. 10, znamienny tym, że stosuje się ciekły aktywator o charakterystycznym współczynniku K wynoszącym co najmniej 11,0.

12. Sposób według zastrz. 11, znamienny tym, że ciekły aktywator stosuje się w ilości odpowiadającej stosunkowi wagowemu ciekłego aktywatora do roztworu węglowego około 0,3 : 1 – 2,0 : 1.

13. Sposób według zastrz. 12, znamienny tym, że osadzanie prowadzi się w temperaturze około 150–320°C i pod ciśnieniem około 0–35 atn.

14. Sposób według zastrz. 13, znamienny tym, że ciekły aktywator stosuje się w ilości odpowiadającej stosunkowi wagowemu ciekłego aktywatora do roztworu węglowego około 0,3 : 1 – 1,5 : 1.

15. Sposób oddzielania nierozpuszczonego materiału od produktu upłynniania węgla, otrzymanego z surowca węglowego, zawierającego substancję węglową rozpuszczoną w rozpuszczalniku upłynniania węgla oraz materiał nierozpuszczalny, które kieruje się do strefy rozdzielania skąd odbiera się produkt zasadniczo wolny od materiału nierozpuszczalnego oraz produkt zawierający materiał nierozpuszczalny, znamienny tym, że od produktu upłynniania węgla oddziela się co najmniej te składniki, których do około 95% objętościowych ma temperaturę destylacji ciekłego aktywatora, do strefy osadzania grawitacyjnego wprowadza się produkt upłynniania węgla oraz ciekły aktywator, przy czym jako ciekły aktywator stosuje się ciecz, której 5% objętościowych destyluje w temperaturze co najmniej około 120°C i 95% objętościowych destyluje w temperaturze co najmniej około 175°C, ale nie przekraczającej około 400°C, która ma charakterystyczny współczynnik K wynoszący co najmniej 9,75, obliczony ze wzoru

$$K = \frac{3}{G} T_B$$

w którym T_B oznacza średnią molarną temperaturę wrzenia w stopniach Rankina, G oznacza ciężar właściwy w temperaturze 16°C/16°C, a charakterystyczny współczynnik ciekłego aktywatora jest większy od charakterystycznego współczynnika rozpuszczalnika upłynniania węgla i dodaje się go w ilości wystarczającej aby zapoczątkować i utrzymać osadzanie grawitacyjne materiału nierozpuszczalnego tak, aby z surowca węglowego wytworzyć produkt węglowy netto zawierający mniej niż około 0,1% wagowych materiału nierozpuszczalnego i pozostałość węglową zawierającą nie więcej niż około 40% wagowych surowca węglowego wolnego od popiołu i wilgoci, jako wolną od popiołu frakcję +455°C, ze strefy osadzania grawitacyjnego odbiera się ciekły produkt górny wolny od materiału nierozpuszczalnego i ciekły produkt dolny zawierający pozostałość węglową, od ciekłego produktu górnego oddziela się aktywator ciekły, który zawraca się do etapu osadzania grawitacyjnego.

16. Sposób według zastrz. 15, znamienny tym, że ciekły aktywator stosuje się w ilości odpowiadającej stosunkowi wagowemu cieczy do roztworu węglowego około 0,2 : 1 – 3,0 : 1.

17. Sposób według zastrz. 15, znamienny tym, że ciekły aktywator stosuje się w ilości odpowiadającej stosunkowi cieczy do roztworu węglowego około 0,3 : 1 – 2,0 : 1.

18. Sposób według zastrz. 17, znamienny tym, że stosuje się ciekły aktywator, którego 5% objętościowych destyluje w temperaturze co najmniej około 155°C.

19. Sposób według zastrz. 18, znamienny tym, że stosuje się ciekły aktywator, którego 5% objętościowych destyluje w temperaturze co najmniej 200°C.

20. Sposób według zastrz. 19, znamienny tym, że jako aktywator ciekły stosuje się mieszaninę węglowodorów.

21. Sposób według zastrz. 20, znamienny tym, że osadzanie grawitacyjne przeprowadza się w temperaturze około 150–315°C, pod ciśnieniem około 0–35 kg/cm².

22. Sposób według zastrz. 21, znamienny tym, że stosuje się ciekły aktywator, którego 95% objętościowych destyluje w temperaturze nie większej niż około 315°C.

23. Sposób według zastrz. 22, znamienny tym, że jako ciekły aktywator stosuje się frakcję naftową mającą charakterystyczny współczynnik K w przybliżeniu około 11,9 której 5% objętościowych destyluje w temperaturze nie niższej niż około 220°C, a 95% objętościowych destyluje w temperaturze nie wyższej niż około 260°C.

24. Sposób oddzielania nierozpuszczonego materiału od produktu upłynniania węgla, otrzymanego z surowca węglowego zawierającego substancję węglową rozpuszczoną w rozpuszczalniku upłynniania węgla oraz materiał nierozpuszczalny, które kieruje się do strefy rozdzielania skąd odbiera się produkt zasadniczo wolny od materiału nierozpuszczalnego oraz produkt zawierający materiał nierozpuszczalny, znamienny tym, że

rozdzielanie przeprowadza się w strefie osadzania grawitacyjnego w obecności ciekłego aktywatora mieszaniny węglowodorów, przy czym jako ciekły aktywator stosuje się ciecz, której około 5% ma temperaturę destylacji wynoszącą co najmniej około 120°C i 95% objętościowych destyluje w temperaturze co najmniej około 175°C i nie przekraczającej około 400°C, która ma charakterystyczny współczynnik K wynoszący co najmniej 9,75 obliczony ze wzoru

$$K = \sqrt[3]{\frac{T_B}{G}}$$

w którym T_B oznacza średnią molową temperaturę wrzenia w stopniach Rankina, G oznacza ciężar właściwy w temperaturze 16°C/16°C, ciekły aktywator ma charakterystyczny współczynnik większy od charakterystycznego współczynnika rozpuszczalnika upłynniania węgla a stosunek wagowy ciekłego aktywatora do produktu upłynniania węgla wynosi około 0,2 : 1 – 3,0 : 1, przy czym wielkość tego stosunku jest taka, że w strefie grawitacyjnego osadzania wytwarza się produkt górny zasadniczo pozbawiony nierozpuszczalnego materiału i produkt węglowy netto z surowca węglowego zawierający poniżej około 0,05% wagowych nierozpuszczalnego materiału oraz produkt dolny zawierający nierozpuszczalny materiał, przy czym produkt dolny zawiera nie więcej niż około 40% wagowych węgla, wolnego od wilgoci i popiołu jako wolną od popiołu frakcję.

25. Sposób według zastrz. 24, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się ciekły aktywator, którego 5% objętościowych destyluje w temperaturze co najmniej około 200°C.

26. Sposób według zastrz. 25, z n a m i e n n y t y m, że jako aktywator ciekły stosuje się frakcję naftową o współczynniku charakterystycznym 11,9, której 5% objętościowych destyluje w temperaturze nie niższej niż około 220°C, a 95% objętościowych destyluje w temperaturze nie wyższej niż około 260°C.

27. Sposób według zastrz. 26, z n a m i e n n y t y m, że osadzanie grawitacyjne prowadzi się w temperaturze około 150°C–315°C, pod ciśnieniem około 0–35 kG/cm².

28. Sposób według zastrz. 27, z n a m i e n n y t y m, że odbiera się produkt dolny, który zawiera nie więcej niż około 25% wagowych wolnego od wilgoci i popiołu węgla, jako wolną od popiołu +455°C frakcję.

29. Sposób według zastrz. 28, z n a m i e n n y t y m, że ciekły aktywator stosuje się w stosunku wagowym do produktu upłynniania węgla około 0,4 : 1 – 0,6 : 1.

30. Sposób według zastrz. 24, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się ukośną strefę osadzania, a zasilanie tej strefy prowadzi się w jej środkowej części.

31. Sposób według zastrz. 24, z n a m i e n n y t y m, że strumień dolnego produktu odprowadza się ze strefy osadzania w ilości około 20%–25% wagowych całkowitej ilości produktu upłynniania węgla i ciekłego aktywatora wprowadzanych do strefy osadzania.

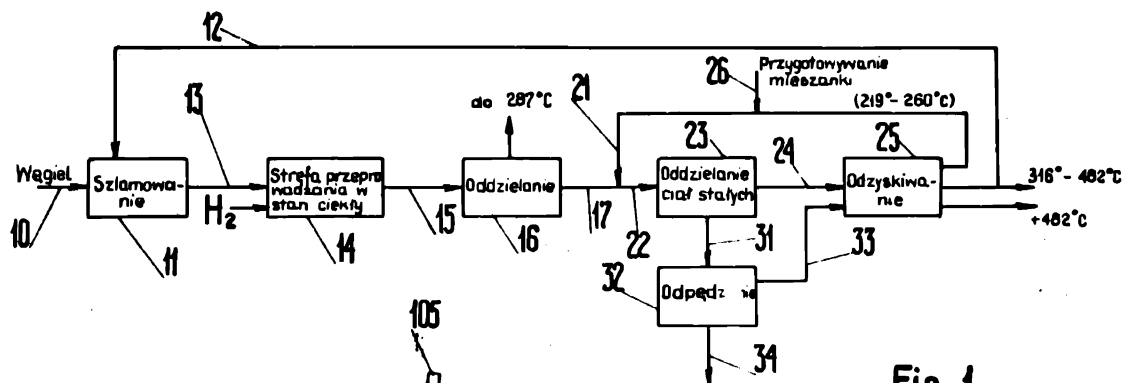


Fig. 1.

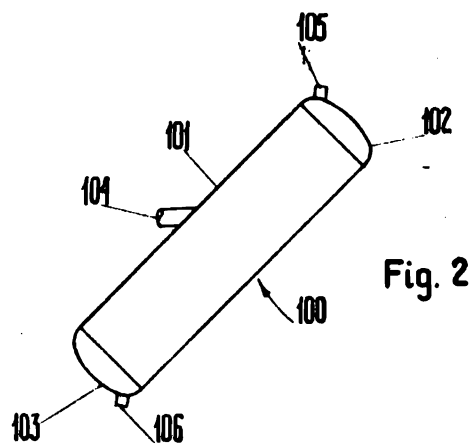


Fig. 2