



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

212241

(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C 10 G 1/00

(22) Přihlášeno 29 08 79
(21) (PV 5883-79)

(40) Zveřejněno 31 07 81

(45) Vydáno 15 10 84

(72) Autor vynálezu

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

(73) Majitel patentu

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

(54) Palivová směs

Tato palivová směs obsahuje hmotnostně 87,0 až 93 % uhlíku, 5,0 až 11,0 % vodíku, 0,5 až 2,0 % dusíku, 0,1 až 3,0 % kyslíku a nejvýše 0,5 % síry a je tvořena pevným a/nebo polopevným materiálem, obsahujícím hmotnostně 87,0 až 93,0 % uhlíku, 5,5 až 9,5 % vodíku, 0,3 až 3,0 % dusíku, nejvýše 1,5 % kyslíku a nejvýše 0,5 % síry, připraveným procesem, při kterém se suspenze, skládající se z uhlí a z rozpouštědla, které je donorem vodíku, hydrogenuje spolu s vodíkem v nepřítomnosti katalyzátoru v první hydrogenační zóně za vzniku suspenze uhlí a rozpouštědla jako meziprojektu, tato suspenze uhlí a rozpouštědla se odpojuje za vzniku roztoku uhlí v rozpouštědle, roztok uhlí v rozpouštědle se katalyticky hydrogenuje ve druhé hydrogenační zóně za vzniku produktu, který se dělí za tlaku okolí na první kapalnou frakci o teplotě varu 100 až 375 °C, na druhou kapalnou frakci o teplotě varu vyšší než má první kapalná frakce, a to 200 až 525 °C a na pevný a/nebo polopevný materiál, přičemž se alespoň druhá část kapalné frakce recykluje do první hydrogenační zóny, dále je tvořena nízkovroucími uhlovodíky o teplotě varu 100 až 375 °C za tlaku okolí a obsahující hmotnostně 85 až 93 % uhlíku, 7,0 až 12,0 % vodíku, nejvýše 2,0 % dusíku, nejvýše 2,0 % kyslíku a nejvýše 3,0 % síry, přičemž hmotnostní poměr pevného a/nebo polopevného materiálu k nízkovroucím uhlovodíkům je 20:1 až 1,5:1.

Vynález se týká palivové směsi, která je tvořena pevným a/nebo polopevným materiálem připravitelným hydrogenací uhlí v přítomnosti rozpouštědla, které je donorem vodíku, a nízkovroucími uhlovodíky o teplotě varu 100 až 375 °C.

Při rafinaci uhlí rozpouštědlem se získá pevný a/nebo polopevný materiál, který se nemůže snadno převést na palivo s nižší viskozitou, pokud se nesmíchá s velkým množstvím nízkovroucího uhlovodíku nebo pokud se nepodrobí hydrogenaci. Nevýhodou hydrogenace je velká spotřeba vodíku. Jak míchání s nízkovroucím uhlovodíkem, tak hydrogenace jsou nákladné procesy.

Uhlí je stále důležitým zdrojem energie. Jeho zpracování na palivo prosté popele, síry a jiných nežádoucích složek se věnuje stálá pozornost.

Vynálezem je nová palivová směs obsahující hmotnostně 87,0 až 93,0 % uhlíku, 5,0 až 11,0 % vodíku, 0,5 až 2,0 % dusíku, 0,1 až 3,0 % kyslíku a nejvýše 0,5 % síry, která je vyznačena tím, že obsahuje pevný a/nebo polopevný materiál obsahující hmotnostně 87,0 až 93,0 % uhlíku, 5,5 až 9,5 % vodíku, 0,3 až 3,0 % dusíku a nejvýše 1,5 % kyslíku a 0,5 % síry, který je připravitelný procesem, při kterém se suspenze skládající se z uhlí a z rozpouštědla, které je donorem vodíku, hydrogenuje vodíkem v nepřítomnosti katalyzátoru v první hydrogenační zóně za vzniku suspenze uhlí a rozpouštědla jako meziprojektu, tato suspenze uhlí a rozpouštědla se odpopeluje za vzniku roztoku uhlí v rozpouštědle, roztok uhlí v rozpouštědle se katalyticky hydrogenuje ve druhé hydrogenační zóně za vzniku produktu, který se dělí za tlaku okolí na první kapalnou frakci o teplotě varu 100 až 375 °C, na druhou kapalnou frakci o teplotě varu vyšší, než má první kapalná frakce, a to 200 až 525 °C a na pevný a/nebo polopevný materiál, přičemž se alespoň část kapalná frakce recykluje do první hydrogenační zóny, a dále obsahuje nízkovroucí uhlovodíky o teplotě varu 100 až 375 °C za tlaku okolí a obsahující hmotnostně 85 až 93 % uhlíku, 7,0 až 12,0 % vodíku a nejvýše 2,0 % dusíku, nejvýše 2,0 % kyslíku a nejvýše 3,0 % síry, přičemž hmotnostní poměr pevného a/nebo polopevného materiálu k nízkovroucím uhlovodíkům je 20:1 až 1,5:1.

Nová palivová směs podle vynálezu je vhodná jako palivo pro výrobu energie místo topného oleje připravovaného z ropy. Je připravitelná ekonomickým způsobem.

Obecně se suspenze obsahující uhlí a rozpouštědlo, které je donorem vodíku, spolu s vodíkem hydrogenuje v nepřítomnosti katalyzátoru v první hydrogenační zóně za podmínek uvedených v tabulce 1.

T a b u l k a 1

Podmínky hydrogenace v nepřítomnosti katalyzátoru

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

Hydrogenací suspenze v nepřítomnosti katalyzátoru se získá suspenze uhlí a rozpouštědla jako meziprodukt. Popel a/nebo jiné nerozpouštěné látky se oddělí od meziproduktu tvořeného suspenzí uhlí v rozpouštědle, a tak se získá roztok rozpouštědla a uhlí. Tento vytvořený roztok uhlí v rozpouštědle se katalyticky hydrogenuje ve druhé hydrogenační zóně. Podmínky katalytické hydrogenace jsou uvedeny v tabulce 2.

T a b u l k a 2

Podmínky katalytické hydrogenace

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

Může se použít jakéhokoli katalyzátoru vhodného pro hydrogenaci uhlí. Výhodný katalyzátor obsahuje hydrogenační složky volené ze souboru zahrnujícího kovy VI a VIII skupiny, jejich oxidy a sulfidy, nesené na nosiči jiném než zeolitové povahy, přičemž je katalyzátor promotován kovy ze skupiny IVB. Jako příklady katalyzátorů zvláště vhodných při způsobu podle vynálezu se uvádějí kovové kombinace niklu, titanu a molybdenu, niklu, kobaltu a molybdenu a niklu a wolframu na oxidu hlinitém jako nosiči.

Produkt vzniklý katalytickou hydrogenací se může rozdělit jakýmkoliv způsobem známým ze stavu techniky, zvláště destilací za tlaku okolí na a) první kapalnou frakci o teplotě varu 100 až 375 °C, zvláště 150 až 325 °C, b) na druhou kapalnou frakci o teplotě varu vyšší než má první kapalná frakce, a to 200 až 525 °C, s výhodou 250 až 475 °C a c) na pevný a/nebo polopevný materiál. Elementární analýza typického pevného a/nebo polopevného materiálu, který je nutnou složkou nové palivové směsi podle vynálezu, je uvedena v tabulce 3.

T a b u l k a 3

Analýza pevného a/nebo polopevného materiálu

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

Pevný a/nebo polopevný materiál se může mísit s nízkovroucími uhlovodíky o teplotě varu asi 100 až 375 °C, s výhodou o teplotě varu 150 až 325 °C za tlaku okolí. Typická elementární analýza takových nízkovroucích uhlovodíků je uvedena v tabulce 4.

T a b u l k a 4

Analýza nízkovroucích uhlovodíků

	Obecný obor % hmotnostní	Výhodný obor % hmotnostní
Uhlík	85,0 až 93,0	88,0 až 91,0
Vodík	7,0 až 12,0	8,5 až 11,0
Dusík	0,0 až 2,0	0,1 až 0,7
Kyslík	0,0 až 2,0	0,1 až 0,7
Síra	0,0 až 3,0	0,0 až 0,3

Obecně vhodné nízkovroucí uhlovodíky, kterých se může podle vynálezu použít, zahrnují například topný olej, petrolej, palivo pro tryskové motory, naftu, benzín, lehké frakce oleje ze živičné břidlice a lehké frakce získané při hydrogenaci uhlí. Obzvláště výhodnými nízkovroucími uhlovodíky je tzv. první kapalná frakce o teplotě varu 100 až 375 °C, s výhodou 150 až 375 °C. Elementární analýza této první kapalné frakce je uvedena v tabulce 5.

T a b u l k a 5

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

Pevný a/nebo polopevný materiál se mísí s nízkovroucími uhlovodíky způsoby dobře známými ze stavu techniky. Složky se mísí až do získání homogenního produktu. Hmotnostní poměr pevného a/nebo polopevného materiálu k nízkovroucím uhlovodíkům je asi 20:1 až 1,5:1, výhodný je hmotnostní poměr 10:1 až 2:1.

Elementární analýza homogenního produktu je uvedena v tabulce 6.

T a b u l k a 6

	Obecný obor % hmotnostní	Výhodný obor % hmotnostní
Uhlík	87,0 až 93,0	88,0 až 91,5
Vodík	5,0 až 11,0	6,0 až 9,0
Dusík	0,5 až 2,0	0,8 až 1,5
Kyslík	0,1 až 3,0	0,2 až 1,5
Síra	0,0 až 0,5	0,0 až 0,2

Produkt podle vynálezu je vhodný jako palivo pro výrobu energie místo topného oleje připravovaného z uhlí a ropy.

Vynález je objasněn v následujících příkladech.

P ř í k l a d 1

Pro experimentální práce bylo použito uhlí obsahujícího popel z dolů Pittsburg and Midway Coal Company Colonial Mine. Uhlí má toto složení.

T a b u l k a 7

Analýza popel obsahujícího uhlí (vztaženo na suchý stav)

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

Uhlí se rozpustí v rozpouštědle definovaném v podstatě v tabulce 6 shora uvedeného československého patentu spolu s vodíkem za podmínek hydrogenace v nepřítomnosti katalyzátoru, jak je uvedeno v tabulce 8, v první hydrogenační zóně za vzniku suspenze uhlí a rozpouštědla jako meziprojektu.

T a b u l k a 8

Podmínky hydrogenace v nepřítomnosti katalyzátoru

Teplota, °C	450
Tlak, kPa	10 755
Hmotnostní poměr rozpouštědlo/uhlí	2,14/1
Hmotnostní poměr vodík/zavedené uhlí	0,08/1
Prodleva, hodiny	1

Popel a/nebo jiné nerozpustné podíly se oddělí ze suspenze uhlí v rozpouštědle filtrací za podmínek uvedených v tabulce 9, za vzniku roztoku uhlí v rozpouštědle. Analýza roztoku uhlí v rozpouštědle je v tabulce 10.

T a b u l k a 9

Filtrační podmínky

Teplota filtru, °C	229
Tlak na filtru, kPa	1 206
Pokles tlaku, kPa	207
Posun nože, mm/min	0,254
Rychlost bubnu, min/počet otáček	1,0 až 1,5
Základní povlak	Fibra F10-11C a Celite 545
Předběžný povlak	Celite 535

T a b u l k a 10

Analýza roztoku uhlí v rozpouštědle

	% hmotnostní
Uhlík	89,3
Vodík	6,3
Dusík	1,2
Kyslík	2,5
Síra	0,7
Popel	0,04

Roztok uhlí v rozpouštědle se katalyticky hydrogenuje prováděním roztoku specifickým katalyzátorem za specifických reakčních podmínek uvedených v tabulce 11.

T a b u l k a 11

Složení katalyzátoru a reakční podmínky katalytické hydrogenace

Katalyzátor ¹	0,5 % hmotnostních niklu 1,0 % hmotnostních kobaltu 8,0 % hmotnostních molybdenu
Teplota, °C	427
Tlak, kPa	20 700
Hodinová prostorová rychlost kapaliny ml násady/ml katalyzátoru/hodina	2,0
Rychlost toku vodíku kmol vodíku/m ³ násady	75,2

¹Kovy jsou uloženy na oxidu hlinitém o povrchu 185 m²/g, o průměru pórů 18,8 nm a o objemu pórů 0,66 ml/g.

Po katalytické hydrogenaci se produkt rozdělí destilací za vzniku a) první kapalně frakce o teplotě varu asi 191 až 288 °C, b) druhé kapalně frakce o teplotě varu asi 288 až 396 °C a c) pevného a/nebo polopevného materiálu. Analýza těchto produktů je v tab. 12.

T a b u l k a 12

Analýza kapalných frakcí a pevného a/nebo polopevného produktu (% hmotnostní)

První kapalná frakce	uhlík	89,3 %
teplota varu 191 až 288 °C	vodík	9,8 %
	dusík	0,4 %
	kyslík	0,4 %
	síra	0,06 %
Druhá kapalná frakce	uhlík	90,6 %
teplota varu 288 až 403 °C	vodík	8,1 %
	dusík	0,5 %
	kyslík	0,4 %
	síra	0,1 %

pokračování tab. 12

Pevný a/nebo polopevný materiál	uhlík	89,3 %
	vodík	7,0 %
	dusík	1,3 %
	kyslík	0,8 %
	síra	0,1 %

Pevný a/nebo polopevný materiál, definovaný v tabulce 12, se smísí s nízkovroucími uhlovodíky, definovanými v tabulce 12 jako první kapalná frakce. Směs má charakteristiky uvedené v tabulce 13.

T a b u l k a 13

Směs pevného a/nebo polopevného materiálu a první kapalně frakce

	Směs číslo 1	Směs číslo 2
Pevný a/nebo polopevný materiál		
% hmotnostní (A)	82	75
První kapalná frakce		
% hmotnostní (B)	18	25
Poměr A/B	4,6	3,0
Viskozita Sayboltova		
furool, sekundy při teplotě 99 °C	180	58
	% hmotnostní	% hmotnostní
Uhlík	89,3	89,3
Vodík	7,5	8,2
Dusík	1,1	1,1
Kyslík	0,7	0,7
Síra	0,1	0,1

P ř í k l a d 2

Postupuje se stejně, jako je popsáno v příkladu 1, s tou výjimkou, že hydrogenační podmínky jsou následující:

Teplota, °C	427
Tlak, kPa	10 300
Hodinová prostorová rychlost kapaliny	
ml násady/ml katalyzátoru/hodina	2
Rychlost toku vodíku	
kmol vodíku/m ³ násady	75,2

a hmotnostní poměr pevného a/nebo polopevného materiálu (teplota varu nad 454 °C) k nízkovroucím uhlovodíkům je 2,7:1. Získaný konečný produkt má vlastnosti uvedené v tabulce 14.

T a b u l k a 14

Vlastnosti směsi pevného a/nebo polopevného materiálu a první kapalně frakce

Směs číslo 3	
Pevný a/nebo polopevný materiál	
% hmotnostní (A)	73
První kapalná frakce	
% hmotnostní (B)	27
Viskozita Sayboltova	
furol, sekundy při teplotě 99 °C	75
% hmotnostní	
Uhlík	90,8
Vodík	7,1
Kyslík	1,3
Dusík	1,3
Síra	0,1

P ř í k l a d 3

Postupuje se stejně, jako je popsáno v příkladu 1, s tou výjimkou, že podmínky katalytické hydrogenace jsou následující:

Teplota, °C	427
Tlak, kPa	20 700
Hodinová prostorová rychlost kapaliny	
ml násady/ml katalyzátoru/hodina	1
Rychlost toku vodíku	
kmol vodíku/m ³ násady	75,2

Pevný a/nebo polopevný materiál (o teplotě varu nad 389 °C) se smísí s první kapalnou frakcí. Směs má charakteristiky uvedené v tabulce 15.

T a b u l k a 15

Vlastnosti směsi pevného a/nebo polopevného materiálu a první kapalně frakce

	Směs číslo 4	Směs číslo 5	Směs číslo 6
Pevný a/nebo polopevný materiál			
% hmotnostní (A)	89	87	82
První kapalná frakce			
% hmotnostní (B)	11	13	18
Poměr A/B	8,1	6,7	4,6
Viskozita Sayboltova			
furol, sekundy, při teplotě 99 °C	180	70	30
% hmotnostní			
Uhlík	89,6	89,6	89,6
Vodík	7,6	7,6	7,8
Dusík	1,2	1,2	1,1
Kyslík	0,4	0,4	0,4
Síra	vždy menší než 0,04		

Samozřejmě jsou možné různé modifikace a variace nové palivové směsi podle vynálezu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Palivová směs, obsahující hmotnostně 87,0 až 93,0 % uhlíku, 5,0 až 11,0 % vodíku, 0,5 až 2,0 % dusíku, 0,1 až 3,0 % kyslíku a nejvýše 0,5 % síry, vyznačená tím, že obsahuje pevný a/nebo polopevný materiál, obsahující hmotnostně 87,0 až 93,0 % uhlíku, 5,5 až 9,5 % vodíku, 0,3 až 3,0 % dusíku, 0 až 1,5 % kyslíku a nejvýše 0,5 % síry, připravitelný procesem, při kterém se suspenze složená z uhlí a z rozpouštědla, které je donorem vodíku, hydrogenuje spolu s vodíkem v nepřítomnosti katalyzátoru v první hydrogenační zóně za vzniku suspenze uhlí a rozpouštědla jako meziproduktu, tato suspenze uhlí a rozpouštědla se odpojuje za vzniku roztoku uhlí v rozpouštědle, roztok uhlí v rozpouštědle se katalyticky hydrogenuje ve druhé hydrogenační zóně za vzniku produktu, který se dělí za tlaku okolí na první kapalnou frakci o teplotě varu 100 až 375 °C, na druhou kapalnou frakci o teplotě varu vyšší, než má první kapalná frakce, tj. 200 až 525 °C, a na pevný a/nebo polopevný materiál, přičemž se alespoň druhá část kapalné frakce recykluje do první hydrogenační zóny, dále obsahuje nízkovroucí uhlovodíky o teplotě varu 100 až 375 °C za tlaku okolí a obsahující hmotnostně 85 až 93 % uhlíku, 7,0 až 12,0 % vodíku, nejvýše 2,0 % dusíku, nejvýše 2,0 % kyslíku a nejvýše 3,0 % síry, přičemž hmotnostní poměr pevného a/nebo polopevného materiálu k nízkovroucím uhlovodíkům je 20:1 až 1,5:1.

2. Palivová směs podle bodu 1, vyznačená tím, že hmotnostní poměr pevného a/nebo polo-pevného materiálu k nízkovroucím uhlovodíkům je 10:1 až 2:1.

3. Palivová směs podle bodu 1, vyznačená tím, že nízkovroucí uhlovodíky mají teplotu varu 150 až 325 °C za tlaku okolí.

4. Palivová směs podle bodu 1, vyznačená tím, že se nízkovroucí uhlovodíky volí ze skupiny zahrnující topný olej, petrolej, palivo pro tryskové motory, naftu, těžký benzín o teplotě varu do 193 °C, lehkou frakci oleje ze živičné břidlice a lehké frakce získané při hydrogenaci uhlí.

5. Palivová směs podle bodu 1, vyznačená tím, že nízkovroucími uhlovodíky je první kapalná frakce o teplotě varu 100 až 375 °C.

6. Palivová směs podle bodu 1, vyznačená tím, že nízkovroucími uhlovodíky je první kapalná frakce o teplotě varu 150 až 375 °C.