



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

244834

(11)

(22)

(51) Int. Cl.⁴

C 10 G 1/06

/22/ Přihlášeno 05 10 84

/21/ PV 7563-84

/32//31//33/ Právo přednosti od 07 10 83

/P 33 36 556.3/ Německá spolková
republika

(40) Zveřejněno 17 09 85

(45) Vydané 14 08 87

(72) Autor vynálezu

DOLKEMEYER WILFRIED dr. ing., GIEHR AXEL dr., WESSLING;
LENZ UWE dr., FRECHEN, RITTER GÜNTER dr. ing., BRÜHL /NSR/

(73) Majitel patentu

RHEINISCHE BRAUNKOHLENWERKE AG, KÖLN /NSR/

(54) Způsob hydrogenace uhlí obsahujícího vápník

Řešení se týká způsobu hydrogenace uhlí obsahujícího vápník, při teplotě 200 až 600 °C a tlaku 1 až 180 MPa, jehož podstata spočívá v tom, že se do hydrogenačního reaktoru přidávají kaly z horkého odlučovače v množství 5 až 70 % hmotnostních odpadajícího kalu.

Vynález se týká způsobu hydrogenace uhlí, obsahujícího vápník.

Je známo, že se při použití uhlí, obsahujícího vápník, obzvláště hnědého uhlí, tvoří v hydrogenačním reaktoru aglomeráty, převážně ve formě zrn nebo kuliček. Tyto se také označují jako "kaviár". Při zařazení za sebou jdoucích reaktorů ve vícestupňovém hydrogenačním postupu nastává tento jev obzvláště v prvním hydrogenačním reaktoru.

Tvorba těchto aglomerátů způsobuje zhoršení prosazení tak dalece, že po relativně krátké době je nutné odstavení reaktoru za účelem jeho vyčištění.

Aglomeráty mohou být uzpůsobeny tak, že sestávají z pískových zrn jako jádra pro skořepinu uhlíčitánu vápenatého. Bylo také již vyzkoušeno částečné odstranění písku z hydrogenované uhelné břečky horké asi 100 °C ponecháním v klidu /katalytická tlaková hydrogenace, W. Krönig, Springer Verlag 1950, str. 49 a 50/.

Tato metoda se však projevila jako málo úspěšná. Obzvláště u hnědého uhlí z rýnské pánve sestávají aglomeráty převážně z uhlíčitánu vápenatého. Tvoří se také podle výše popsaného částečným odpískováním takže setímto uhlím může být hydrogenační reaktor v provozu pouze tři až pět týdnů.

Zlepšení mohlo být dosaženo teprve tím, když se ve spodní konické části reaktoru kontinuálně odtahovalo až 10 % hmotnostních uhelné břečky. Vzhledem k tomu že se aglomeráty a písek ze spodní části reaktoru částečně odstranily, mohl být tímto způsobem hydrogenační reaktor provozován po delší dobu.

Tento druh manipulace však má značnou nevýhodu v tom, že se odtahovaný podíl produktu musí zpracovávat odděleně. K tomu je třeba vzít v úvahu, že při tomto zpracování nutně vzniká struska, jejíž přítomnost ve vysokotlakých aparaturách způsobuje vždy problémy.

Bylo tedy zkoušeno nalézt lepší řešení problémů souvisejících s odstraněním uvedených aglomerátů. Byly podniknuty pokusy zpracovávat používané uhlí roztokem síranu železnatého, aby se sloučeniny vápníku přítomné v uhlí přeměnily na síran vápenatý, který netvoří žádné aglomeráty.

Zpracování rozličnými jinými sloučeninami, které rovněž vedou k tvorbě nerozpustných, tepelně stálých sloučenin vápníku, jsou popsány v DE-OS 28 07 203 a DE-OS 28 20 654. V DE-OS 20 05 907 je popsán způsob snížení tvorby aglomerátů, jehož podstata spočívá v tepelném zpracování hydrogenované uhelné břečky po dobu 60 minut při teplotě v rozmezí 200 až 450 °C.

Takovéto tepelné zpracování představuje však při velmi vysokých zpracovávaných množstvích ve velkovýrobních zařízeních pro hydrogenaci hnědého uhlí podstatné zvýšení výrobních nákladů.

Vynález tedy řeší úkol snížit nebo dokonce zcela odstranit tvorbu aglomerátů, popřípadě usazenin, pomocí jednoduchých prostředků.

Výše uváděné nedostatky byly podle vynálezu odstraněny tím, že se při hydrogenaci hnědého uhlí s obsahem vápníku, probíhající při teplotě v rozmezí 200 až 600 °C, výhodně 350 až 550 °C a při tlaku v rozmezí 1 až 180 MPa, výhodně 30 až 60 MPa, přidává do hydrogenačního reaktoru kal z horkého odlučovače v množství 5 až 70 % hmotnostních, výhodně 10 až 50 % hmotnostních, odpadajícího kalu.

Horký dolučovač, patřící ke známému stavu techniky, je zařazen za hydrogenační reaktorem, popřípadě za hydrogenačními reaktory. Odděluje se v něm při teplotě normálně nepatrně nižší než v hydrogenačním reaktoru plyny a páry od kalu, který je při teplotě odlučovače kapalný.

Pro provádění způsobu podle vynálezu je nepodstatné, na jakém místě se kal z horkého odlučovače do hydrogenované uhelné břečky přidává. Může se například tento kal přivádět přímo do hydrogenačního reaktoru, popřípadě, když je více reaktorů zařazených v řadě za sebou, zavádí se výhodně do prvního reaktoru.

Může se ale také přivádět do uhelné břečky předtím, než dosáhne posledního reaktoru. Obzvláště jednoduchá možnost spočívá v tom, že se kal z horkého odlučovače přidává do nádrže, ve které se uhlí mísí s oleji na břečku, takže je potom zaručeno dobré promísení směsi.

Snahy odborníků v souvislosti se zpracováním kalů z horkého odlučovače se týkaly jednak rozdělení kalu na upotřebitelné podíly a jednak pálení, popřípadě zplynění přiváděných podílů. K tomu se ve velkých provozních zařízeních čtyřicátých let přiváděly do odstředivého stupně, ve kterém se z kalu oddělily zhodnotitelné látky, které se částečně použily při přípravě směsi pro hydrogenaci.

V pozdějších provozních zařízeních se kaly z horkého odlučovače podrobovaly vakuové destilaci, koksování nebo zplyňování, jakož i kombinaci těchto postupů. Přímé zpětné zavádění kalů z horkého odlučovače podle vynálezu pro ovlivnění tvorby aglomerátů, sestávající při použití uhlí obsahujícího vápník, nebylo zkoumáno.

Nebylo možno předpokládat, že přímé zpětné vedení alespoň částí kalů z horkého odlučovače povede ke snížení, popřípadě potlačení, tvorby aglomerátů, přičemž současně se novým hydrogenačním zpracováním zpět vedených kalů z horkého odlučovače získají dodatečně zhodnocené produkty.

Způsob podle předloženého vynálezu tedy představuje ve srovnání se stavem techniky podstatné zlepšení. Vede ke zřetelnému zvýšení hospodárnosti hydrogenace uhlí obsahujícího vápník, jehož obsah činí zhruba 0,2 až 2 % hmotnostní, vztaženo na sušinu použitého uhlí.

Všeobecně se při použití způsobu podle předloženého vynálezu zavádí zpět 5 až 70 % hmotnostních, výhodně 10 až 50 % hmotnostních kalů z horkého odlučovače.

V následujícím jsou popsány příklady provedení způsobu podle vynálezu.

Příklad 1

V zařízení s kapacitou prosazení 20 kg za hodinu se hydrogenuje hnědé uhlí z rýnské pánve, obsahující asi 0,75 % hmotnostních vápníku. Hydrogenace se provádí při teplotě 465 °C a při tlaku vodíku 30 MPa.

80 hmotnostních dílů uhlí se běžným způsobem rozemele a v mísící nádrži se smísí s 80 hmotnostními díly oleje a s 20 hmotnostními díly kalů z horkého odlučovače. Zařízení pracovalo po dobu šesti měsíců bez snížení zatížitelnosti. Tvorba aglomerátů nebyla během této provozní periody zjištěna.

Příklady 2 až 4

Stejného výsledku se dosáhlo při použití hnědé uhlí s obsahem 1,5 % hmotnostních vápníku. Opakování hydrogenace hnědé uhlí s obsahem 0,75 % hmotnostních vápníku za přídatku a/ 10 hmotnostních dílů a b/ 50 hmotnostních dílů kalů z horkého odlučovače vedlo rovněž ke vždy čtyřměsíčnímu provozu bez tvorby aglomerátů. Po této době byl pokus ukončen.

Příklad 5

Opakuje se postup popsáný v příkladě 1, přičemž kal z horkého odlučovače se zavádí přímo do hydrogenačního reaktoru. Také při tomto pokusu se dosáhlo šestiměsíčního provozu bez tvorby aglomerátů. Po této době byl pokus přerušen.

Příklad 6 /srovnávací/

Za stejných provozních podmínek, jaké jsou popsány v příkaldě 1, se hydrogenuje hnědé uhlí, avšak bez zpětného vedení nezpracovaného kalu z horkého odlučovače. Při tomto postupu muselo být zařízení po 14 dnech kvůli silnému poklesu konverze hydrogenovaného uhlí odstaveno, přičemž v reaktoru bylo nalezeno velké množství kulovitých aglomerátů uhličitane vápenatého, které musely být odstraněny.

Aglomeráty sestávají většinou z jádra, tvořeného sirníky železa, a z obalu, tvořeného střídavě uhličitane vápenatým a sirníky železa. Kulovité aglomeráty jsou navzájem spojeny spečením.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob hydrogenace uhlí obsahujícího vápník, při teplotě v rozmezí 200 až 600 °C, výhodně 350 až 550 °C a při tlaku v rozmezí 1 až 180 MPa, výhodně 30 až 60 MPa, vyznačený tím, že se do hydrogenačního reaktoru přidává kal z horkého odlučovače v množství 5 až 70 % hmotnostních odpadajícího kalu.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se do hydrogenačního reaktoru přidává kal z horkého odlučovače v množství 10 až 50 % hmotnostních odpadajícího kalu.