



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

230558

(11) (B2)

- (22) Přihlášeno 04 06 76
(21) (PV 3721-76)
(32) (31)(33) Právo přednosti od 06 06 75
(584627) Spojené státy americké
(40) Zveřejněno 25 11 83
(45) Vydáno 15 05 86

(51) Int. Cl.³
C 10 G 1/06

- (72) Autor vynálezu SZE MORGAN C., UPPER MONTCLAIR, SNELL GEORGE J., FORDS,
NEW JERSEY (Sp. st. a.)
(73) Majitel patentu THE LUMMUS COMPANY, BLOOMFIELD, NEW JERSEY (Sp. st. a.)

(54) Zkapalňování smolného hnědého uhlí

Vynález se týká zkapalňování uhlí, zejména smolného hnědého uhlí a/nebo lignitu.

Uhlí je možno změnit na cenné produkty tak, že se uhlí extrahuje rozpouštědlem za vzniku směsi extraktu z uhlí a nerozpuštěného zbytku uhlí. Tento postup se obvykle provádí za použití hustého rozpustidla, které je odvozeno z uhlí, přičemž toto rozpouštědlo má obvykle bod varu 315 až 425 °C. Směs rozpouštědla a uhlí se pak hydrogenuje za přítomnosti vhodného katalyzátoru. Způsoby, které jsou z literatury známy jsou určeny specificky pro zkapalňování živičného hnědého uhlí. V případě, že byly tyto postupy použity pro méně kvalitní uhlí, například smolné hnědé uhlí a/nebo lignit bylo zjištěno, že tyto postupy vyžadují zdokonalení, aby bylo možno získat hodnotné produkty z těchto méně hodnotných druhů.

Vynález se tedy týká zlepšeného způsobu zkapalňování smolného hnědého uhlí a/nebo lignitu, přičemž podkladem tohoto způsobu je skutečnost, že se před hydrogenačním stupněm uhlí zahřívá k odstranění alespoň části organického kyslíku.

Předmětem vynálezu je zkapalňování smolného hnědého uhlí nebo lignitu s následnou hydrogenací, vyznačující se tím, že se pro hydrogenaci v kapalně fázi užije rozpouštědla, které pochází ze zpracovávaného produktu a obsahuje alespoň 25 hmotnostních % složek s teplotou varu vyšší než 425 °C.

K provádění způsobu podle vynálezu je možno užít méně kvalitního smolného hnědého uhlí včetně těch druhů, jejichž ASTM klasifikace je III a lignitu, jehož klasifikace ASTM je IV, jde přitom zejména o běžně užívané hnědé uhlí a lignit.

Způsob podle vynálezu se provádí tak, že se uhlí, které má být podrobeno hydrogenaci v kapalném stavu částečně zbaví kyslíku a současně se dekarboxyluje zahříváním ze současného odvádění kysličníku uhličitého, vodních par a malého množství kysličníku uhelnatého. Současně se může tvořit malé množství organických kyslíkatých sloučenin a lehkých uhlovodíků a 1 až 4 atomy uhlíku.

Zahřívání uhlí před hydrogenací v kapalném stavu se provádí tak, aby došlo k odstranění alespoň 10 % organicky vázaného kyslíku přičemž s výhodou se odstraňuje 15 až 60, nebo i více % organicky vázaného kyslíku. Uhlí se zahřívá obvykle na teplotu 290 až 400 °C při tlaku nejvýše 1,07 MPa, obvykle při tlaku 0,107 až 1,07 MPa. Zahřívání se provádí tak dlouho, až se kyslík odstraní do žádaného stupně, obvykle 0,05 až 2 hodiny.

Je zřejmé, že přestože se hydrogenace v kapalném stavu obvykle provádí provádí ve známých hustých rozpouštědlech, je stejně dobře možné provádět odstranění kyslíku ze smolného hnědého uhlí a/nebo z lignitu v dalších hustých rozpouštědlech, která jsou odlišná od rozpouštědel, běžně užívaných pro další hydrogenační stupně.

Předběžné zahřívání smolného hnědého uhlí a/nebo lignitu k odstranění kyslíku snižuje na minimum nutné množství vodíku při hydrogenaci v kapalně fázi. Bylo zjištěno, že smolné hnědé uhlí a/nebo lignit má obvykle obsah kyslíku 15 až 30 % ve srovnání se živíčným uhlím, které obvykle má obsah kyslíku 4 až 12 váhových %.

To znamená, že v případě, že se způsobem podle vynálezu zbaví smolné hnědé uhlí a/nebo lignit kyslíku, klesá podstatně spotřeba vodíku v dalším hydrogenačním stupni, který se provádí v kapalně fázi.

Při provádění způsobu podle vynálezu se hydrogenace smolného hnědého uhlí a/nebo lignitu v kapalně fázi provádí v rozpouštědle, které pochází ze smolného hnědého uhlí a/nebo lignitu, přičemž toto rozpouštědlo obsahuje alespoň 25 váhových % složek s bodem varu vyšším než 425 °C s výhodou 35 až 70 váhových % složek s bodem varu vyšším než 425 °C. 5 objemových % rozpouštědla s výhodou destiluje při teplotě alespoň 290 °C, i když může rozpouštědlo obsahovat i složky s nižším bodem varu. Znamená to, že rozpouštědlo může obsahovat složky s nižším bodem varu než 290 °C jen v tom případě, že obsahuje alespoň 25 váhových procent složek s bodem varu vyšším než 425 °C. Je samozřejmé, že všechny uváděné teploty jsou opraveny na atmosférický tlak.

Způsob podle vynálezu je tedy založen na zjištění, že při použití rozpouštědla které má svůj původ ve zpracovávaném typu uhlí s obsahem složek s bodem varu vyšším než 425 °C alespoň v množství 25 váhových % při provádění hydrogenace smolného hnědého uhlí a/nebo lignitu je možno udržet toto uhlí v dispergovaném stavu, kdežto při nedodržení těchto vlastností rozpouštědla ztrácí uhlí schopnost zachovávat disperzi, takže se hromadí v reaktoru, čímž dochází k příliš vysokému poklesu tlaku.

Hydrogenace smolného hnědého uhlí a/nebo lignitu v kapalně fázi se obvykle provádí při teplotách 315 až 480 °C při tlaku 3,43 až 2,76 MPa. Při provádění tohoto postupu v kapalně stavu se obvykle užívá prostorové rychlosti řádu 0,3 až 4,0 hodin⁻¹.

Hydrogenace v kapalně fázi se obvykle provádí za přítomnosti katalyzátoru této hydrogenace. Katalyzátorem je obvykle kysličník a/nebo sirič kovů ze skupiny VIB a/nebo VIII, a to na vhodném nosiči, například na kysličníku hlinitém nebo na směsi kysličníku křemičitého a kysličníku hlinitého. Výhodnými katalyzátory jsou například siričky kobaltu a molybdenu, niklu a molybdenu, nebo niklu a wolframu. Katalyzátor může mít granulovaný tvar, tvar tablet, kuliček nebo náhodně utvářených částic s různou velikostí v rozmezí 4 až 40 mesh.

Katalyzátor se uvádí ve styk s hydrogenační směsí různým způsobem, je například možno katalyzátor přidávat ve formě prášku, nebo je možno užít katalyzátor v pevné vrstvě, ve fluidizační vrstvě apod. Výhodným způsobem provedení je užití katalyzátoru tak, že zkapalněné uhlí prochází katalyzátorem směrem zdola nahoru. Hydrogenace v kapalně fázi se provádí v jednom nebo více reaktorech, s výhodou se užívá dvou nebo tří reaktorů zařazených za sebou.

Vynález bude blíže popsán v souvislosti s příloženými výkresy, na nichž je znázorněn schematický diagram, podle něhož je možno provádět způsob podle vynálezu.

Mleté, částečně sušené smolné hnědé uhlí a/nebo lignit s obsahem vody 3 až 15 % se uvádí potrubím 10 do komory 11, v níž se uvádí uhlí v suspenzi v hustém rozpouštědle, které se přivádí potrubím 12. Husté rozpouštědlo je svrchu uvedeného typu, to znamená, že obsahuje alespoň 25 váhových % složek s bodem varu vyšším než 425 °C. Suspenze se obvykle vytváří při teplotě 65 až 230 °C při tlaku 0 až 0,343 MPa, přičemž vzniká suspenze s obsahem 25 až 45 váhových % uhlí.

Při vzniku suspenze se může uvolnit malé množství vody, která se obvykle odvádí ve formě páry z komory 11.

Suspenze nebo disperze uhlí v hustém rozpouštědle se odvádí z komory 11 potrubím 13 do komory 14, kde dochází k zahřátí suspenze uhlí svrchu uvedeným způsobem a tím i k odstranění kyslíku z uhlí, přičemž se současně odvádí z komory 13 uvolněné produkty. V této oblasti se odstraní alespoň 10 %, s výhodou 15 až 60 % organicky vázaného kyslíku, původně přítomného v uhlí.

Pasta, částečně zbavená kyslíku se pak přivádí z komory 14 potrubím 15 do komory 16 v níž dochází k hydrogenaci plynem, přiváděným potrubím 17. Je také možno plyn s obsahem vodíku a svrchu uvedenou pastu mísit před přívodem do komory 16. Tato komora obsahuje katalyzátor svrchu uvedeného typu a dochází v ní k hydrogenaci smolného hnědého uhlí a/nebo lignitu v kapalném stavu. Jak již bylo uvedeno, prochází komorou 16 pasta směrem zdola nahoru, přičemž s výhodou je místo této komory zařazeno několik, s výhodou 2 až 3 reaktory za sebou. Je však samozřejmé, že je k tomuto účelu možno použít i reaktorů jiného typu.

Plynné produkty hydrogenace se odvádějí potrubím 18, kdežto zbytek po hydrogenaci se odvádí potrubím 19 z komory 16. V některých případech se část produktu přivádí zpět do potrubí 15 potrubím 21, ve většině případů však toho není zapotřebí.

Produkt v potrubí 22 se přivádí do destilační zóny 23, kde dochází k oddělení lehkých složek. V zóně 23 obvykle dochází k destilaci těchto materiálů tak, že se odstraní složky, těkající při 290 až 315 °C. Tyto složky se odvádějí potrubím 24 a tvoří část čistého produktu této hydrogenace.

Reziduální produkt se odvádí ze zóny 23 potrubím 25 a popřípadě se jeho část přivádí zpět do komory 11 a/nebo do komory 14. Obvykle se přivádí potrubím 26 do komory 11 nejvýš 15 váhových % celkového množství tohoto reziduálního produktu.

Zbývající produkt v potrubí 27 se přivádí do mísicí zóny 28, kde se smísí s kapalinou, přiváděnou potrubím 29 a určenou ke zbavení tohoto produktu popelovin.

K tomuto účelu se obvykle užívá kapaliny, uvedené v US patentu č. 3 856 675. Tento patent byl udělen 24. prosince 1974 a popisuje kapalinu, jejíž faktor K je alespoň 9,75, s výhodou alespoň 11,0. Tato kapalina dovoluje oddělit nerozpustný podíl z reziduálního produktu a obsahuje 5 váhových % složek, které destilují při teplotě alespoň 120 °C a 95 objemových procent složek, které destilují v teplotním rozmezí 175 až 400 °C, přičemž s výhodou tato kapalina obsahuje alespoň 5 objemových % složek s destilační teplotou alespoň

155 °C, zvláště alespoň 205 °C. 95 % složek s výhodou destiluje při teplotě nejvýš 315 °C. Nejvýhodnější typ této kapaliny obsahuje 5 objemových % složek s destilační teplotou alespoň 220 °C a 95 objemových % složek s destilační teplotou nejvýše 260 °C. Tato kapalina se obvykle přivádí v takovém množství, že poměr této kapaliny k uvedenému produktu je 0,5 až 1,0 váhových dílů.

Směs uvedeného produktu a uvedené kapaliny se odvádí z mísicí zóny 28 potrubím 32 a přivádí se do komory 33, v níž se odstraňují popeloviny a z níž se odvádí produkt, prostý popelovin. Současně se jiným směrem odstraňují popeloviny. Jak bylo uvedeno ve svrchu zmíněném US patentovém spisu, komora 33 obvykle obsahuje 1 až několik členů, napomáhajících usazení pevných částic, přičemž usazování těchto částic se obvykle provádí při teplotě 205 až 315 °C.

Z komory 33, a to z její horní části se odvádí produkt, prostý nerozpustného materiálu do oblasti 35, v níž dochází k oddělení od kapaliny, určené k separaci popelovin. Tato kapalina se pak odvádí ze zóny 35 potrubím 36 a mísí se s kapalinou, přiváděnou potrubím 37 a pak se znovu přivádí v požadovaném množství potrubím 29 do mísicí zóny 28.

Zbytek produktu, odváděného z horní části komory 33 se dělí na dva proudy, z nichž jeden se vede potrubím 12 zpět do komory 11 a druhý se popřípadě vede do komory 14, v níž dochází k předběžnému zahřátí disperze uhlí potrubím 38. Zbytek, tohoto produktu, se odvádí potrubím 39 jako čistý hydrogenační produkt.

Popeloviny se odvádí z komory 33, a to z její spodní části potrubím 41 a přivádí se do zóny 42, v níž dochází k oddělení od zbytku kapaliny, která sloužila k oddělení popelovin. Tato kapalina se pak vede potrubím 31 zpět do mísicí zóny 28.

Zbytek popelovin se vede potrubím 43 k dalšímu zpracování, například pro výrobu koksu a/nebo ke zpracování na plynné produkty.

Je samozřejmé, že způsob podle vynálezu je možno provádět ještě v celé řadě dalších provedení, aniž by došlo k odchýlení od tohoto způsobu. Zejména je možno provádět jiným způsobem odstranění popelovin.

Při dalším možném provedení způsobu podle vynálezu je v některých případech možno provádět zkapalnění bez použití rozpouštědla, které prochází ze zpracovávaného materiálu, a toto rozpouštědlo, sloužící ke zkapalnění smolného hnědého uhlí a/nebo lignitu nemusí vždy obsahovat těžší složky, tak jak bylo svrchu uvedeno.

Vynález bude osvětlen následujícími příklady.

P ř í k l a d 1

Suspenze uhlí, sestávající ze 429 g hnědého uhlí, jehož analýza je uvedena v tabulce I a z 1 000 g dehtu, pocházející z lignitu a předem hydrogenovaného při teplotě 290 °C se uloží při teplotě 95 °C do nádoby o obsahu 2 litry. Uvedená směs se pak uloží do elektricky vyhřívané bomby o obsahu 2 litry, předem promyté plynným dusíkem a opatřené regulátorem zpětného tlaku. Bomba se uzavře a na regulátoru se nastaví tlak 0,98 MPa, přičemž se do bomby přivádí 6 Nm³/400 hod vodíku.

Výstupní plyn se zchladí a vede se do odlučovače, chlazeného vodou. Nekondenzovatelný plyn z odlučovače se vede do pryžového vaku přes průtokoměr. Kapalný produkt bomby se po jejím uzavření zahřívá na 15 minut na teplotu 315 °C a na této teplotě se udržuje 20 minut. Na konci této doby se odečte hodnota na průtokoměru a pryžový vak s obsahem plynu se odpojí a uzavře.

Pak se provede analýza plynů, obsažených v tomto vaku. Celkové množství kysličníku uhličitého se propočítá a na základě této hodnoty se propočítá i celkové molární množství nekondenzovatelného plynu, vedeného přes průtokoměr do pryžového vaku. Tímto způsobem bylo možno prokázat, že 26 % organicky vázaného kyslíku v uhlí bylo uvolněno tímto způsobem ve formě kysličníku uhličitého.

Příklad 2

Opakuje se příklad 1 při použití bomby o obsahu 2 litrů, přičemž obsah bomby sestává z 0 g hnědého uhlí a 1 000 g lignitového dehtu předběžně hydrogenovaného při teplotě 290 °C stejně jako v příkladu 1. Ve výstupním plynu nebyl zjištěn žádný kysličník uhličitý.

Příklad 3

Hustá disperze uhlí s obsahem 30 váhových % hnědého uhlí, jehož analýza je uvedena v tabulce I a 70 váhových % hustého rozpouštědla I, uvedeného v tabulce II se připraví při teplotě 90 °C v míchaném tanku, zahříváním parou. Rozpouštědlo se připraví z předem hydrogenovaného hnědouhelného dehtu, takže je příbuzné rozpouštědlu, připravenému z vlastního materiálu, který má být hydrogenován.

Uvedená pasta se přivádí dávkovacím čerpadlem do zahřívací zóny ve tvaru spirály, v níže se mísí pod tlakem s plynem, bohatým na vodík. V průběhu mísení se směs uhelné disperze a plynu, bohatého na vodík zahřívá na teplotu 290 °C. Tato směs se pak přivádí kontinuálně do hydrogenačního reaktoru zdola nahoru. Podmínky, při nichž se provádí hydrogenace jsou uvedeny v tabulce III.

Produkt z reaktoru se přivádí do odlučovače, zahříváného horkou vodou, v němž dochází k oddělení plynné a kapalně části. Plyný produkt se přivádí do dalších částí zařízení přes řízený ventil. Jakmile dosáhne obsah kapaliny v odlučovači 75 až 80 % volného prostoru, převádí se tento produkt do dalšího odlučovače, který se nachází pod tlakem vodíku, aby bylo dosaženo stejných podmínek. Obsah prvního odlučovače se pak převádí do další nádoby již pod atmosférickým tlakem. Z této nádoby se pak vede do zásobníku v němž se produkt trvale míchá a zahřívá parou. Sled uvedených stupňů se kontinuálně opakuje.

Tento kontinuální postup pro zpracování hnědého uhlí byl po 48 hodinách chodu zastaven. Vzorek kapaliny byl odebrán ze zásobního tanku a bylo také stanoveno celkové množství skladovaného produktu a současně také teplota v tanku. Pak byly stanoveny následující hodnoty: obsah popelovin, obsah látek, nerozpustných v chinolinu a specifická hmotnost, jakož i několik stanovení teploty. Z uvedených údajů a z váhy získaného produktu bylo zjištěno, že přibližně 83 ± 1 % výchozího produktu, přiváděného do hydrogenačního reaktoru bylo převedeno na formu, rozpustnou v chinolinu, což je možno považovat za míru dosaženého zkapalnění. V průběhu 48 trvání celého postupu bylo možno pozorovat pokles tlaku v reaktoru o 0,128 až 0,156 MPa.

Příklad 4

Byl opakován způsob podle příkladu 3 s tím rozdílem, že bylo užito poněkud lehčího hustého rozpouštědla (rozpuštědlo II), jehož charakteristika je uvedena v tabulce IV. Toto rozpouštědlo bylo rovněž připraveno z předem hydrogenovaného hnědouhelného dehtu a bylo příbuzné rozpouštědlu, připravenému přímo ze zpracovávaného produktu. Všechny ostatní podmínky byly v podstatě totožné jako v příkladu 3. V tabulce III jsou uvedeny podmínky při hydrogenaci pro příklad 4.

Po 15 minutách od začátku postupu došlo k rychlému poklesu tlaku o 1,07 MPa. Současně byl přerušen přívod výchozího produktu a do hydrogenačního tanku byl přidáván těžký kreozotový olej z přidruženého zásobního tanku. Tento olej byl připraven ze smolného hnědého uhlí.

Po určité době došlo k vzestupu tlaku v hydrogenačním reaktoru, takže celkový pokles tlaku byl opět pouze o 0,128 až 0,156 MPa. Přívod krezotového oleje byl pak přerušen a do hydrogenačního reaktoru byl znovu přiváděn původní výchozí produkt. Po 15 minutách došlo znovu k rychlému poklesu tlaku o více než 1,07 MPa. Tímto poklesem tlaku došlo k úplnému přerušení postupu. Po snížení tlaku, schlazení a promytí dusíkem byl reaktor otevřen a byla podrobněji prozkoumána vrstva katalyzátoru, která byla zanesena částicemi hnědého uhlí. Tyto částice nebyly zřejmě dobře dispergovány v rozpouštědle a usadily se ve spodní části katalyzátoru, čímž podstatně snížily propustnost celé vrstvy katalyzátoru.

T a b u l k a 1

Analýza mletého, sušeného hnědého uhlí

Orientační analýza

voda, váh. %	6,02
těkavé látky, váh. %	51,48
popel, váh. %	0,86
vázaný uhlík, váh. %	47,66

Prvková analýza

voda, váh. %	6,02
popel, váh. %	0,81
uhlík, váh. %	63,07
vodík, váh. % (po oddělení vodíku ve vodě)	3,96
dusík, váh. %	0,51
síra, váh. %	0,24
organický kyslík, váh. % (odečtením)	25,39

Výhřevnost	(23,268 J/kg)	10 980
------------	---------------	--------

T a b u l k a II

Rozpouštědlo I z příkladu 3

Specifická hmotnost 138/15 °C	10 269
Specifická hmotnost 227/15 °C	10 224
Popel, váh. %	0,17
síra, váh. %	0,44
uhlík, váh. %	85,86
vodík, váh. %	9,35
dusík, váh. %	0,49
v benzenu nerozpustný podíl, váh. %	1,5

Analýza vakuovou destilací

Destilovaný podíl, obj. %	Destilovaný podíl, váh. %	Teplota po opravě na 760 torr °C
0,0	0,0	220
1,0	-	267
3,6	3,29	287
9,0	8,22	315
11,3	10,41	326
21,3	20,07	354
28,3	26,76	371
35,0	34,47	383
45,0	44,05	402
55,0	53,40	419
58,6	56,65	426

T a b u l k a III

Parametry hydrogenace v kapalně fázi z příkladů 3 a 4

Katalyzátor	čerstvý molybdenan kobaltu na kysličníku hlinitém
tvár katalyzátoru	8 až 10 mesh kuličky
obsah uhlí ve směsi, váh. %	30,0
pastovité rozpouštědlo	v příkladu 3 a 4
typ reaktoru	reaktor s průtokem zdola nahoru
hodinová prostorová rychlost hod^{-1} (objem směsi/hod) objem/katalyzát.)	1,7
tlak MPa	137,2
rychlost přívodu směsi 1 g mol/4,5 l	0,1
obsah vodíku v plynu mol. %	90
vstupní teplota reaktoru °C	285 až 315
výstupní teplota reaktoru, °C	415 až 421

T a b u l k a 4

Rozpouštědlo z příkladu 4

specifická hmotnost 225/15 °C	0,995 1
specifická hmotnost 120/15 °C	1,007
popel, váh. %	0,01
síra, váh. %	0,37
uhlík, váh. %	86,24
vodík, váh. %	9,65
dušík, váh. %	0,48

Destilovaný podíl, obj. %	Destilovaný podíl, váh. %	Teplota po opravě na 760 torr °C
0	0	234
3,4	2,80	255
9,3	8,75	287
19,2	18,11	315
31,4	29,98	354
45,7	44,12	371
56,4	54,48	404
66,5	64,15	410
76,4	73,78	419
82,6	79,38	427

Výhodnost vynálezu spočívá zejména v tom, že lze provést zkapalnění smolného hnědého uhlí a/nebo lignitu bez použití zvýšeného množství vodíku na základě částečného odstranění kyslíku při zkapalnění podle vynálezu. Mimoto je možno užít rozpouštědla, které je odvozeno od výchozího materiálu a přitom zajistit dokonalou disperzi v tomto rozpouštědle.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Zkapalňování smolného hnědého uhlí nebo lignitu s následnou hydrogenací, vyznačující se tím, že se pro hydrogenaci v kapalně fázi užije rozpouštědla, které pochází ze zpracovávaného produktu a obsahuje alespoň 25 hmotnostních % složek s teplotou varu vyšší než 425 °C.

2. Zkapalňování podle bodu 1, vyznačující se tím, že se hydrogenace v kapalně fázi provádí při teplotě 315 až 485 °C a při tlaku 0,035 až 0,281 MPa.

3. Zkapalňování podle bodu 1, vyznačující se tím, že se uhlí předehřívá na teplotu alespoň 260 °C při tlaku nejvýš 0,021 MPa na dobu dostatečnou k tomu, aby bylo z uhlí odstraněno alespoň 10 % organicky vázaného kyslíku, přičemž předehřívání se provádí před hydrogenací v kapalně fázi.

