



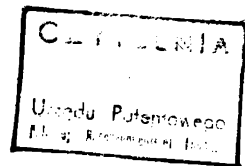
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 14.07.77 (P. 199632)

Pierwszeństwo: 26.07.76 Stany Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 13.03.78

Opis patentowy opublikowano: 15.12.1979



Int. Cl.² C10G 1/08

Twórcy wynalazku: Richard Emil Hildebrand, John Angelo Paraskos,
Angelo Anthony Montagna

Uprawniony z patentu: Gulf Research and Development Company,
Pittsburgh (Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób konwersji stałego materiału węglowego na ciekły produkt

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób konwersji stałego materiału węglowego na produkt ciekły.

Konwersja stałych materiałów na produkt ciekły polegająca na tym, że stały materiał węglowy ogrzewa się wspólnie z wodorem w podwyższonych temperaturach, pod zwiększonymi ciśnieniami i w obecności stałego katalizatora zawierającego metal, jest procesem znanym. Prowadzenie tego typu procesów w wydłużonych okresach czasu jest jednak trudne, ponieważ katalizator wykazuje tendencję do szybkiego ulegania zatruciu, a więc procesy takie trzeba prowadzić w sposób okresowy dla regeneracji względnie wymiany dezaktywowanego katalizatora.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że prowadzenie tego typu procesów w obecności zasadniczo wolnego od fosforanów katalizatora zawierającego składnik uwodarniający wybrany z grupy obejmującej metale grupy VI i VIII oraz ich siarczki i tlenki, przy użyciu niewielkiej ilości metalu z podgrupy tytanowców jako promotora tego katalizatora, pozwala na uzyskanie dłuższych okresów czasu poprzedzających znaczną dezaktywację katalizatora.

Według wynalazku konwersję stałego materiału węglowego na produkt ciekły prowadzi się przez ogrzewanie zawiesiny stałego materiału węglowego i rozpuszczalnika posiadającego zdolność przenoszenia wodoru, w obecności wodoru i zasadniczo wolnego od fosforanów katalizatora zawierającego składnik uwodarniający z grupy obejmującej metale VI i VIII grupy układu okresowego pierwiastków oraz ich tlenki i siarczki, osadzonego na nośniku niezoilowym i promotowanego niewielką ilością metalu z pod-

2

grupy tytanowców, w temperaturze około 260—480°C i pod ciśnieniem absolutnym około 35—705 kg/cm².

Nadające się do zastosowania w sposobie według wynalazku stałe materiały węglowe mogą mieć w przeliczeniu na wolną od wilgoci masę skład podany w tab. I.

Tablica I

	% wagowy	
	zakres	ilość przeciętna
węgiel	45—95	60—92
wodór	2,5—7,0	4,0—6,0
tlen	2,0—45	3,0—25
azot	0,75—2,5	0,75—2,5
siarka	0,3—10	0,5—6,0

Zawartość węgla i wodoru w materiale węglowym związana jest przede wszystkim z występującymi w nim związkami benzenu, związkami wielopierścieniowymi, aromatycznymi związkami heterocyklicznymi itp. Wydaje się, że tlen i azot obecne są głównie w chemicznych połączeniach ze związkami aromatycznymi. Część siarki wydaje się być obecna w chemicznych połączeniach ze związkami aromatycznymi, a część w chemicznych połączeniach nieorganicznych, np. z żelazem i wapniem.

Przerabiany sposobem według wynalazku stały materiał węglowy zawierać może także stałe związki, głównie nieorganiczne, nie ulegające konwersji na ciekły produkt i określane jako popiół. Są to głównie związki krzemu,

glinu, żelaza i wapnia, a w mniejszej ilości związku magnezu, tytanu, sodu i potasu.

Zawartość popiołu w przerabianym sposobem według wynalazku stałym materiale węglowym wynosi mniej niż 50% wagowych w przeliczeniu na wolną od wilgoci masę materiału węglowego, przy czym na ogół wynosi ona około 0,1—30% wagowych, zazwyczaj około 0,5—20% wagowych.

Węgiel antracytowy, bitumiczny i subbitumiczny oraz materiały lignitowe, a także inne produkty węglowe zgodne z amerykańską normą ASTM D — 388 stanowią przykłady stałych produktów węglowych nadających się do przerabiania sposobem według wynalazku prowadzącym do otrzymania z nich produktów uszlachetnionych.

Jeśli stosuje się węgiel surowy, najlepsze rezultaty otrzymuje się gdy zawartość suchego odgazowanego węgla nie przekracza w tym materiale 86% wagowych, a zawartość suchych substancji lotnych wynosi co najmniej 14% wagowych w przeliczeniu na wolną od popiołu masę.

Korzystne jest, by węgiel przed użyciem go w procesie prowadzonym sposobem według wynalazku poddać mieleniu w odpowiednim urządzeniu rozcierającym, np. w młynie młotkowym, dla uzyskania takich wymiarów ziarn, aby co najmniej 50% węgla przechodziło przez sito 40 mesh (według norm amerykańskich). Rozdrobniony węgiel rozpuszcza się następnie lub dysperguje w odpowiednim rozpuszczalniku.

Stały materiał węglowy można ewentualnie przerabiać przed reakcją według wynalazku przy użyciu dowolnych znanych metod dla usunięcia zeń wszelkich substancji stanowiących tę jego część, która w warunkach reakcji nie ulega konwersji na ciekły produkt.

Jako rozpuszczalnik w sposobie według wynalazku można stosować każdy ciekły związek lub mieszaninę związków, które mają właściwości przenoszenia wodoru, przy czym korzystne jest stosowanie ciekłych węglowodorów aromatycznych.

Przez określenie właściwości przenoszenia wodoru należy rozumieć, że związek taki w warunkach reakcji według wynalazku może absorbować, czy też inaczej mówiąc przyjmować wodór, a także go wydzielać.

Stwierdzono, że szczególnie użytecznym rozpuszczalnikiem wyjściowym jest olej antracenowy zdefiniowany w „Chamber's Technical Dictionary” str. 40, wydawnictwo MecMillan, Wielka Brytania, 1943, jako: „Fracja smoły węglowej wrząca powyżej 518°F (270°C), składająca się z antracenu, fenantrenu, chryzenu, karbazolu i innych olejów węglowodorowych”.

Innymi rozpuszczalnikami, które stosować można z powodzeniem są rozpuszczalniki używane powszechnie w procesach Pott-Broche'a. Przykładami ich są wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, np. naftalen i chryzen oraz produkty ich uwodornienia, np. tetralina (czterowodoronaftalen), dekalina itp., względnie jeden lub większa ilość wymienionych związków zmieszanych ze związkiem fenolowym, np. fenolem lub krezolem.

Dobór właściwego rozpuszczalnika na początku procesu prowadzonego sposobem według wynalazku nie stanowi warunku krytycznego, ponieważ ciekła frakcja otrzymywana podczas procesu konwersji stanowi szczególnie dobry rozpuszczalnik stałego materiału węglowego.

Ciekłą frakcją, którą stosować można jako rozpuszczalnik stałego materiału węglowego, zwłaszcza węgla, tworzącą się podczas trwania procesu, otrzymuje się w ilości więcej niż wystarczającej dla zastąpienia nią wszelkich ilości rozpuszczalnika, który przekonwertował na inne produkty lub

utraconego w procesie. Tak więc część ciekłego produktu powstającego w procesie prowadzonym sposobem według wynalazku można z korzyścią zawracać do początkowego stadium procesu. Stwierdzić można, że w miarę postępowania procesu użyty na początku rozpuszczalnik staje się coraz bardziej rozcieńczony przez rozpuszczalnik obiegowy, aż do momentu w którym rozpuszczalnik wyjściowy przestaje być odróżnialny od rozpuszczalnika obiegowego.

Jeśli proces prowadzi się metodą półciąglą, rozpuszczalnikiem stosowanym na początku każdego nowego cyklu może być rozpuszczalnik otrzymany w cyklu poprzednim.

Przykładowo, ciekłymi produktami otrzymanymi z węgla sposobem według wynalazku są związki aromatyczne, których temperatura wrzenia mieści się na ogół w przedziale około 145—760°C, gęstość mieści się w przedziale około 0,9—1,1 a stosunek molowy węgla do wodoru mieści się w przedziale około 1,3 : 1—0,66 : 1.

Olej rozpuszczalnikowy otrzymany z węgla subbitumicznego, np. z węgla Wyoming-Montana, zawiera olej średni o temperaturze wrzenia mieszczącej się zazwyczaj w przedziale około 190—360°C. Tak więc stosowany tu rozpuszczalnik określić można ogólnie jako rozpuszczalnik otrzymywany w poprzednim cyklu konwersji stałego materiału węglowego przebiegającej sposobem według wynalazku. Jakkolwiek użyto określenia rozpuszczalnik, jest rzeczą oczywistą, że pod pojęciem tym rozumie się ciecz, w której rozpuszczony jest otrzymany sposobem według wynalazku ciekły produkt, jak również ciecz, i w której zdyspergowane są materiały stałe.

Stosunek rozpuszczalnika do stałego materiału węglowego można zmieniać tak długo, aż użyje się dostatecznej ilości rozpuszczalnika dla osiągnięcia rozpuszczenia zasadniczo całego stałego materiału węglowego w zbiorniku reaktora. Jakkolwiek stosunek wagowy rozpuszczalnika do stałego materiału węglowego może się mieścić w przedziale około 0,6 : 1—4 : 1, korzystne jest by zawarty był w przedziale około 1 : 1—3 : 1.

Najlepsze rezultaty osiąga się gdy stosunek wagowy rozpuszczalnika do stałego materiału węglowego wynosi około 2 : 1. Proces prowadzić można przy wartościach stosunków wagowych rozpuszczalnika do stałego materiału węglowego przewyższających około 4 : 1, lecz przynosi to małe znaczące korzyści przy rozpuszczaniu względnie dyspergowaniu stałego materiału węglowego przeznaczonego do użycia w procesie prowadzonym sposobem według wynalazku. Nadmiarowa ilość rozpuszczalnika jest niepożądana; gdyż powoduje ona konieczność użycia dodatkowej energii lub pracy podczas oddzielania rozpuszczalnika z układu.

W sposobie według wynalazku zawieszinę i wodór utrzymuje się w temperaturze około 260°—480°, korzystnie około 350°—450°, pod ciśnieniem wynoszącym około 35—705 kg/cm², korzystnie pod ciśnieniem około 260—422 kg/cm², a najkorzystniej około 267—281 kg/cm², stosując godzinową prędkość masową wynoszącą około 0,25—50 kg stałego materiału węglowego na 1 kg katalizatora na 1 godzinę i dodając wodór w ilości około 35—360 N m³/100 litrów zawiesziny.

Dobór określonych warunków zależy np. od ilości katalizatora, danego wsadu surowca przeznaczonego do przeróbki, żądanego stopnia konwersji itd.

Korzystne jest uzyskiwanie żądanych rezultatów przy stosowaniu najniższej możliwej temperatury. Wynika to z faktu, że przy niższych temperaturach reakcji stopień aktywacji lub wzmożenia działania katalizatora może wzrosnąć. Natężenie zawracanego wodoru nie zmienia się w istotny sposób w zależności od rodzaju wsadu surowca i ko-

rzystnie wynosić powinno około 35—180 N m³ na 100 litrów zawiesziny.

Jako katalizator musi być stosowany katalizator zdefiniowany w opisie patentowym St. Zjednoczonych Am. nr 3840473. Jest to katalizator zasadniczo wolny od fosforanów, zawierający składnik uwodarniający z grupy, w skład której wchodzi metale grupy VI i VIII układu okresowego pierwiastków oraz ich tlenki i siarczki, osadzony na niezeolitycznym nośniku, przy czym promotorem tego katalizatora jest niewielka ilość metalu z podgrupy tytanowców.

Jest rzeczą ważną, by katalizator użyty w procesie nie zawierał zasadniczo fosforanów. Jakkolwiek obecność fosforu lub fosforanów na poziomie zanieczyszczeń, to znaczy mniej niż około 0,5% wagowego, a korzystnie mniej niż około 0,1% wagowego może być dopuszczalna, korzystnie jest by katalizator w ogóle nie zawierał fosforanów. Nawet tak niska zawartość fosforanów jak 1% wagowy ma ujemny wpływ na aktywność katalizatora, a przy zawartości dochodzącej do 2% wagowych całkowicie nie nadaje się do wykorzystania.

Katalizator stosuje się na nośniku czy też podłożu, którym może być każdy niezeolityczny ogniotrwały tlenek o powierzchni swobodnej wynoszącej ponad 3 m²/g, taki jak czysty tlenek glinowy, tak zwany stabilizowany krzemionką tlenek glinowy zawierający do 5% wagowych krzemionki w przeliczeniu na masę nośnika, silikażele, hutowane kwasem szkło borokrzemianowe oraz spinele, np. glinian magnezu.

Korzystne jest jednak stosowanie jako nośnika tlenku glinowego wolnego od krzemionki. Ponadto korzystnie jest, by nośnik był zasadniczo wolny od domieszek ogniotrwałych tlenków metali innych niż tlenek glinowy, takich jak dwutlenek toru, trójtlenek boru, dwutlenek tytanu, tlenek magnezu, dwutlenek cyrkonu itp., jakkolwiek do katalizatora dodawać można metali z podgrupy tytanowców.

W każdym przypadku korzystnym rodzajem tlenku glinowego stosowanego w procesie jest przejściowy tlenek glinowy, taki jak η — Al₂O₃ i γ — Al₂O₃. Jako składnik uwodarniający katalizatora może być użyty jeden lub kombinacje metali z grupy VI i VIII, względnie ich tlenków lub siarczków.

Korzystnie stosuje się katalizator zawierający kompozycję składników zawierających metale z grupy VI i VIII, a zwłaszcza składniki o stosunku liczby atomów metalu z grupy VIII do liczby atomów metalu z grupy VI wynoszącym co najmniej 1 : 0,3, korzystnie co najmniej około 1 : 0,5, a jeszcze korzystnie około 1 : 1,0. Zazwyczaj nie stosuje się katalizatora, w którym stosunek liczby atomów metalu z grupy VIII do liczby atomów metalu z grupy VI przewyższa około 1 : 5, gdyż korzystny stosunek jest niższy niż około 1 : 3,5, a jeszcze korzystniej jeśli nie przewyższa on około 1 : 2,5.

Stwierdzono, że szczególnie korzystnym katalizatorem jest katalizator, w którym stosunek liczby atomów metalu z grupy VIII do liczby atomów metalu z grupy VI wynosi poniżej około 1 : 1,75. Całkowita zawartość metali z grupy VI i VIII wynosi w katalizatorze co najmniej około 5% wagowych w przeliczeniu na całkowitą masę katalizatora, a korzystnie co najmniej około 8% wagowych. Na ogół nie stosuje się katalizatora zawierającego ponad około 30% wagowych metali.

Zazwyczaj całkowita zawartość metali z grupy VI i VIII wynosi mniej niż około 20% wagowych. Korzystne katalizatory mogą zawierać kompozycje metali z rodziny żelazowców i metali z grupy VI, takich jak molibden i wolfram.

W rodzinie żelazowców uważa się za korzystne stosowanie kobaltu i niklu, przy czym szczególnie zalecany jest nikiel.

Ponadto nie jest korzystne stosowanie chromu pod nieobecność innych metali z grupy VI.

Przykładami szczególnie korzystnych katalizatorów dla sposobu według wynalazku są kompozycje niklu z molibdenem i kobaltu z molibdenem. Wymagane jest również by stosowany katalizator był promotowany metalem z podgrupy tytanowców, to jest tytanem, cyrkonem lub hafnem. W tym celu stosuje się katalizator, który w przeliczeniu na całkowitą jego masę zawiera co najmniej 1% wagowych, a korzystnie co najmniej 2,5% wagowego metalu z podgrupy tytanowców. Jakkolwiek wydaje się, że nie istnieje żadna górna granica ilości metalu z tej podgrupy, stosowanie takiego metalu w ilości przewyższającej około 10% wagowych w przeliczeniu na całkowitą masę katalizatora nie daje żadnych widocznych korzyści.

Korzystne jest zatem stosowanie katalizatorów zawierających mniej niż około 8% wagowych metalu z podgrupy tytanowców. W podgrupie tej złożonej z tytanu, cyrkonu, i hafnu korzystne są tytan i cyrkon, przy czym szczególnie korzystny jest tytan. Średnica cząstek katalizatora w postaci kompozycji katalitycznej wynosić może około 0,8—6,35 mm w przypadku produktu wytłaczanego oraz w przypadku kulek.

Korzystne wymiary cząstek katalizatora zależne są np. od wymiarów otworów w opisanych poniżej porowatych przegrodach w zbiorniku reaktora i od rozmiarów sekcji katalizatora w zbiorniku reaktora przemysłowego.

Na ogół, im większe są sekcje katalizatora w zbiorniku reaktora przemysłowego, tym większe powinny być cząstki katalizatora. Katalizator może mieć także postać tabletek lub przybierać wszelkie inne formy geometryczne, pod warunkiem że nie będzie on przechodził przez otwory w przegrodach oddzielających segmenty złoża katalizatora od niezajętych kanałów.

Przerabiając materiał węglowy, np. zawieszinę węgla, w procesie prowadzonym sposobem według wynalazku, reakcję prowadzi się zazwyczaj do momentu wyraźnego obniżenia aktywności katalizatora na skutek osadzenia się na nim popiołu i/lub koksu, względnie innego materiału węglowego.

W procesie prowadzonym sposobem według wynalazku reakcja trwa przez znacznie wydłużony okres czasu, zanim regeneracja katalizatora stanie się potrzebna. Gdy jest to konieczne, katalizator można regenerować metodą wypalania, to jest przez kontaktowanie go z zawierającym tlen gazem, np. powietrzem, w podwyższonej temperaturze wynoszącej z reguły 500 °C lub inną stosowaną powszechnie metodą regeneracji katalizatorów uwodorniania. Sposób regeneracji katalizatora nie wchodzi w zakres wynalazku.

Sposób według wynalazku zostanie bliżej wyjaśniony w nawiązaniu do rysunku fig. I, na którym przedstawiono schematyczny diagram przepływu dla jednego z wariantów wynalazku.

Na fig. I pokazano zastosowanie korzystnego rodzaju wieloprzegrodowego reaktora, w którym poprzeczne segmenty pionowych stref reakcyjnych tworzą sektory. Jakkolwiek proces przedstawiony na fig. I odnosi się do przeróbki surowego węgla to należy mieć na uwadze, że można przerabiać każdy stały materiał węglowy, który podczas konwersji wykazuje tendencję do tworzenia koksu i/lub popiołu. Węgiel stanowi przykład materiału węglowego nadającego się do przeróbki sposobem według wynalazku.

Na fig. I stały materiał węglowy, np. surowy węgiel, wprowadza się przewodem 8 do urządzenia 10 służącego do wstępnej obróbki węgla. W urządzeniu tym węgiel

rozdrabnia się przy użyciu odpowiedniego aparatu rozdrabniającego, np. młyna młotkowego, nadając mu takie wymiary, by przykładowo 50% węgla mogło przejść przez sito 40 mesh (według norm amerykańskich). Cząstki rozdrobnionego węgla transportuje się przewodem 12 z urządzenia 10 służącego do wstępnej obróbki węgla do urządzenia 14 przygotowującego zawieszinę. W urządzeniu tym węgiel miesza się z rozpuszczalnikiem przy stosunku wagowym rozpuszczalnika do węgla wynoszącym około 1 : 1—3 : 1.

W początkowym stadium procesu do urządzenia 14 gdzie przygotowuje się zawieszinę podaje się przewodem 16 świeży rozpuszczalnik, np. olej antracenowy. W trakcie trwania procesu powstaje wystarczająca ilość oleju rozpuszczalnikowego, w związku z czym świeży rozpuszczalnik zastępuje się stopniowo obiegowym olejem rozpuszczalnikowym wprowadzanym do urządzenia 14 do przygotowania zawiesziny przez przewód 18. Jeśli jest to pożądane, cała ilość lub część rozpuszczalnika może przepływać z przewodu 20 do przewodu 12 dla ułatwienia transportu rozdrobnionego węgla do urządzenia 14 przygotowującego zawieszinę. Zawieszinę cząstek węgla w rozpuszczalniku odprowadza się z urządzenia 14 przygotowującego zawieszinę przewodem 22, w którym zawieszina ta jest mieszana ze znajdującym się pod wysokim ciśnieniem wodorem dostarczonym przewodem 26. Mieszaninę węgla, oleju i wodoru wprowadza się następnie u dna zbiornika 24 reaktora. Jeśli jest to pożądane, mieszaninę olej-węgiel można przed wprowadzeniem do zbiornika 24 reaktora podgrzać wstępnie w przewodzie 22 za pomocą odpowiedniego wymiennika ciepła (nie pokazanego na rysunku). Chociaż na rysunku pokazano, że mieszaninę węgla, rozpuszczalnika i wodoru wprowadza się u dna zbiornika 24 reaktora w celu wywołania jej przepływu ku górze, ale mieszaninę tę wprowadzić można także u szczytu zbiornika 24 reaktora tak, by sphywała ona w dół.

Korzystne jest jednak, aby mieszaninę węgla, rozpuszczalnika i wodoru wprowadzać u dna zbiornika 24 reaktora i by płynęła ona w górę zbiornika w układzie reakcyjnym typu zalewanego złoża.

Na rysunku pokazano, że wodór wprowadza się u dna zbiornika 24 reaktora razem z węglem i rozpuszczalnikiem, ale może być on wprowadzany w wielu miejscach tego zbiornika, podobnie jak część węgla i/lub rozpuszczalnika. Ilość wodoru wprowadzonego do zbiornika 24 reaktora wynosi około 35—360 N m³ na 100 litrów zawiesziny.

Strumień gazu powinien korzystnie zawierać co najmniej około 60% wodoru, a pozostała część strumienia powinna zawierać takie gazy jak azot, tlenek węgla, dwutlenek węgla i/lub węglowodory o niskim ciężarze cząsteczkowym, np. metan.

Ścisłe określone warunki reakcji w zbiorniku 24 reaktora zależą od wielu czynników, np. od żądanego stopnia upłynnienia, przy czym zakresy temperatury i ciśnienia mieścić się muszą w poprzednio podanych zakresach. Właściwa wartość godzinowej prędkości masowej wynosi od około 0,25 do około 40, zazwyczaj od około 0,5—20 jednostek wagowych surowca wsadowego na jednostkę wagową katalizatora na godzinę.

Jako katalizator stosuje się wyżej opisany katalizator uwodornienia. Wymiary cząstek katalizatora zależne są od wielkości zbiornika reaktora i wielkości otworów w porowatych przegrodach tego zbiornika. Cząstki katalizatora muszą być dostatecznie duże na to, by nie przechodziły przez otwory w porowatych przegrodach.

Zbiornik 24 reaktora może zawierać jeden podzielony na

segmenty kosz 28 lub więcej takich koszy ustawionych jeden na drugim w taki sposób, by niezajęte kanały 30 i zawierające katalizator segmenty 32 znajdowały się w jednej linii wewnątrz zbiornika reaktora. Kosz 28 ma kształt walca, którego zewnętrzna powierzchnia 34 może być jednolita lub korzystnie zawierać otwory. Otwory te powinny być dostatecznie duże na to, by mogły przez nie przechodzić reagenty łącznie z drobnymi cząstkami węgla oraz produkty, ale nie przepuszczały one cząstek katalizatora 36. W wewnętrznych ścianach przegród oddzielających zawierające katalizator segmenty od niezajętych tuneli znajdują się otwory o wymiarach pozwalających na przechodzenie przez te otwory reagentów, z włączeniem drobnych cząstek węgla i produktów, a zapobiegających wydostawaniu się cząstek katalizatora z zawierających go segmentów.

Pokazany na fig. I poprzeczny układ segmentów w koszu 28 tworzy sektory. Gazy ze zbiornika 24 reaktora odprowadzane są przewodem 40 do instalacji 42 odzyskiwania gazów zawierających dowolne urządzenia służące do oddzielania gazów od cieczy. Gazy oddzielone w instalacji 42 odzyskiwania gazów przepływają przewodem 44 do wytwórni wodoru 46, w której odzyskuje się wodór a wszelkie gazowe węglowodory o niskich ciężarach cząsteczkowych konwertuje się na wodór.

Ze względów ekonomicznych węglowodory gazowe o niskich ciężarach cząsteczkowych można sprzedawać, a jako źródło wodoru używać wodór wytwarzany innymi odpowiednimi metodami, jak np. przez zgazowanie węgla lub strumienia produktów zawierającego niepożądane substancje, takie jak wysokowrzące smoły lub stałe materiały odpadowe. Wodór zawraca się następnie przewodem 26 do zbiornika 24 reaktora. Dowolny gaz potrzebny do uzupełnienia strumienia gazowego zawierającego wodór doprowadzany jest do wytwórni wodoru przewodem 48. Ciekłe produkty zawierające pewne substancje stałe odprowadza się ze zbiornika 24 reaktora przewodem 50 do urządzenia 52 oddzielającego części stałe. Jeśli jest to pożądane, urządzenie to można pominąć, np. gdy upłynniony produkt nie zawiera zasadniczo substancji stałych. W tym przypadku ciekły produkt odprowadzony ze zbiornika 24 reaktora może przepływać bezpośrednio przewodem 51 do urządzenia 58, w którym produkt jest zbierany i zwracany do obiegu.

Urządzenie 52 oddzielające części stałe stanowią dowolne aparaty odpowiednie do oddzielania ciał stałych od cieczy, jak np. ciągły filtr obrotowy, wirówka, hydrocyklon lub aparat do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem. Substancje stałe odprowadza się z urządzenia oddzielającego 52 przewodem 54.

Jeśli substancje stałe usuwane przewodem 54 zawierają wyjściowe materiały węglowe, np. w przypadku gdy rozpuszczenie całego wyjściowego materiału węglowego nie jest pożądane, a także zawierają stałe związki nieorganiczne, oba te rodzaje substancji stałych rozdzielić można znanymi sposobami. Uszlachetniając stały materiał węglowy, np. przez zmniejszenie w nim zawartości siarki w stosunku do wsadu, można go wykorzystać jako paliwo.

Materiały nieorganiczne, np. popiół stanowiąc mogą dodatkowy katalizator, przy czym stosuje się je jako takie, lub po kalcynacji, a także w stanie czystym lub w połączeniu z innym katalizatorem uwodornienia różniącym się od katalizatora obecnego w złożu. Materiały te wprowadza się do układu przewodem 22 razem ze wsadem. W tym przypadku wymienione wyżej niezajęte, wolne od katalizatora strefy zawierają katalizator w ilości wynikającej z tego

dotadku. Ciekły produkt odprowadza się z urządzenia oddzielającego 52 przewodem 56 do urządzenia 58, w którym produkt jest zbierany i zawracany do obiegu. Ciekły produkt opuszcza urządzenie 58 przewodem 60. Część ciekłego produktu jest zawracana do obiegu w charakterze rozpuszczalnika przewodem 18 i powraca ona do urządzenia 14 gdzie przygotowuje się zawiesinę. Ciekły produkt z urządzenia 58, w którym jest on zbierany i zawracany do obiegu można ewentualnie przysyłać przewodem 64 do baterii kolumn destylacyjnych 66, w której pod żądanym ciśnieniem, zazwyczaj pod ciśnieniem zmniejszonym, odbiera się określone frakcje destylacyjne, które następnie można odprowadzać przewodem 68 do baterii zbiorników zasobnikowych 70. Różne produkty odbierać można następnie przewodem 72 i w ten sposób określone frakcje rozpuszczalnikowe odbierane są i zawracane przewodem 74 do urządzenia 14 do przygotowania zawiesiny, gdzie frakcje te pełnią rolę rozpuszczalnika.

Jest oczywiste, że zmiana warunków reakcji w zbiorniku 24 reaktora, zachodząca jednak w wyżej podanym zakresie, powoduje obniżenie lub wzrost stopnia hydrokrakowania, w wyniku czego otrzymuje się mniej lub bardziej upłyniony produkt i/lub produkty wyżej lub niżej wrzące w baterii kolumn destylacyjnych 60. Produkt zawierający substancje stałe znajdujący się w przewodzie 50 można przesyłać bezpośrednio do baterii kolumn destylacyjnych, w której część składników rozdzielić można na poszczególne frakcje.

Na fig. I pokazano cylindryczny, wieloprzegrodowy zbiornik reaktorów, gdyż reaktory tego typu są korzystne. Należy jednak zrozumieć, że kształt geometryczny nie stanowi warunku istotnego i można stosować urządzenia kwadratowe, prostokątne, ośmiokątne, elipsoidalne itd.

Zgodnie z korzystnym wariantem pokazanym na fig. I konieczne jest jedynie by zbiornik reaktora zawierał pewną liczbę ściśle ograniczonych, zasadniczo pionowych stref reakcyjnych, oddzielonych porowatymi przegrodami, przy czym część tych stref przystosowana być musi do katalizatora o cząstkach nie pozwalających na jego przechodzenie przez porowate przegrody. Pozostała część stref reakcyjnych tworzy zasadniczo niezajęte kanały biegnące przez zbiornik reaktora.

Na rysunku pokazano, że kanały tworzą z częściami zbiornika reaktora zawierającymi katalizator przemienny układ symetryczny. Jakkolwiek jest to korzystny układ reakcyjny, stosowanie konstrukcji symetrycznych nie jest niezbędne. Również liczba segmentów może być dowolna. Stosunek sumarycznego pola przekrojów poprzecznych zawierających katalizator segmentów do sumarycznego pola przekrojów poprzecznych niezajętych kanałów może się zmieniać w szerokim przedziale w zależności od wielkości zbiornika reaktora.

Zazwyczaj stosunek sumarycznego pola przekrojów poprzecznych nie zajętych kanałów do sumarycznego pola przekrojów poprzecznych segmentów zajętych przez katalizator wynosi korzystnie od około 20 : 1 — 1 : 10. Ponieważ długość zajętych przez katalizator segmentów i długość niezajętych kanałów jest w każdym zbiorniku reaktora korzystnie jednakowa, stosunek sumarycznej objętości niezajętych kanałów do sumarycznej objętości katalizatora jest korzystnie równy stosunkom pól przekrojów poprzecznych, to jest wynosi około 20 : 1 — 1 : 10.

Stosunek sumarycznego pola przekrojów poprzecznych zajętych przez katalizator do całkowitego pola (zajętego i niezajętego) przekroju poprzecznego zbiornika reaktora wynosi korzystnie około 10 : 1 — 1 : 10, a najkorzystniej

3 : 1 — 1 : 3. Korzystne jest, by segmenty zawierające katalizator były równoległe wobec siebie i wobec niezajętych kanałów, a także by na całej długości zbiornika reaktora miały jednakowe przekroje poprzeczne. Należy jednak zrozumieć, że stosować można segmenty o różnych przekrojach poprzecznych oraz że nie muszą być one do siebie równoległe.

Wymiary otworów w porowatych przegrodach oddzielających zawierające katalizator segmenty od kanałów niezajętych mogą ulegać zmianie. Otwory muszą być dostatecznie duże aby mogły przez nie przechodzić drobne cząstki i popiół z niezajętych kanałów do zawierających katalizator segmentów i z powrotem. Przechodzący przez zbiornik reaktora wsad materiałowy wchodzi do różnych zawierających katalizator segmentów i niezajętych kanałów, przechodzi przez nie i wychodzi z nich nie dającą się określić ilość razy. Otwory są dostatecznie duże na to, by przedostawały się przez nie drobne cząstki węgla i popiół, lecz by nie mogły się przedostawać cząstki katalizatora.

Ogólnie, wielkość otworów w porowatych przegrodach wynosi od około 12,5 mm do około 40 mesh (według norm amerykańskich), przy czym zazwyczaj wynosi ona około 6—20 mesh (według norm amerykańskich). Jeśli średnica cząstek katalizatora wynosi około 6 mm, średnica otworów w przegrodach powinna wynosić nieco poniżej 6 mm. Układ otworów nie jest ważny i dyktuje go stopień łatwości wytwarzania przegród. Dla zatrzymywania cząstek katalizatora przy jednoczesnym łatwym przechodzeniu cząstek zawiesziny węglowej przez zawierające katalizator segmenty wykorzystywano z powodzeniem przegrody sitowe. Tak więc cząstki katalizatora o średnicy około 3 mm zatrzymywane będąc druciana siatka o kwadratowych oczkach o długości boku około 2 mm. Otwory w przegrodach mogą być okrągłe, ośmiokątne, kwadratowe lub przybierać dowolny kształt.

Stosunek powierzchni otworów do powierzchni jednolitej porowatej przegrody powinien być korzystnie jak największy, przy zachowaniu dobrej wytrzymałości konstrukcyjnej i zachowaniu warunku nieprzepuszczania cząstek katalizatora.

Przykład. Uwodornieniu poddano zawiesinę zawierającą 40% wagowych rozdrobnionego (poniżej 40 mesh) węgla Big Horn i olej antracenyowy, przy czym zawartość wilgoci w zawieszynie wynosiła 21% wagowych. Wyniki analizy elementarnej węgla w przeliczeniu na masę wolną od wilgoci i oleju antracenyowego podano w tablicy II.

Tablica II

Analiza elementarna	Węgiel Big Horn	Olej antracenyowy
% wagowe		
Węgiel	70,86	90,7
Wodór	5,26	5,97
Azot	1,26	1,03
Tlen	19,00	1,71
Siarka	0,56	0,59
Popiół	6,51	0,01

Przeprowadzono sześć przebiegów produkcyjnych. W czterech z sześciu przebiegów katalizator uwodornienia znajdował się w naprzemiennych strefowych segmentach w obudowie o średnicy 60,325 mm umieszczonych w zbiorniku reaktora podobnego do pokazanego na fig. 1 o średnicy 1220 mm. Całkowita objętość zbiornika reaktora wynosiła 3485 cm³.

W dwóch przebiegach produkcyjnych użyto katalizatora w postaci wytłoczonego produktu o średnicy 3,175 mm i długości 6,35—12,7 mm. Składał się on z dostępnego w handlu tlenku glinowego o powierzchni swobodnej wynoszącej 175 m²/g oraz z niklu, kobaltu i molibdenu, przy czym nikiel stanowił 0,5% wagowych wytłoczonego produktu, kobalt 1,0% wagowy, a molibden 8,0% wagowych.

W reakcji uwodorniania przy użyciu tego katalizatora ilości metali wymienione powyżej dawały optymalne rezultaty. W dwóch następnych przebiegach produkcyjnych użyto podobnego katalizatora, przy czym wytłoczony produkt zawierał 3,0% wagowe niklu, 5,0% wagowych tytanu i 8,0% wagowych molibdenu. W pozostałych przebiegach produkcyjnych użyto obojętnego wypełnienia, to jest pokruszonych kawałków kwarcu o wymiarach ponad 8 mesh. W każdym przebiegu produkcyjnym zawieszina przechodziła przez strefy reakcyjne wspólnie z wodorem. W przebiegu 1 i 2 stosowano strumień czystego wodoru, w przebiegach 3—6 zastosowano bogaty w wodór strumień gazu zawierający 95% objętościowych wodoru, 0,4% wagowego propanu, 3,5% wagowych metanu o 0,1% wagowego butanu. Pozostałe dane związane z przebiegami produkcyjnymi podano w tablicy III.

w przypadku zastosowania niklu, kobaltu i molibdenu. Ostry spadek, który nastąpił pod koniec 45 dnia w przypadku użycia niklu, tytanu i molibdenu nie był spowodowany utratą wewnętrznej aktywności katalizatora, lecz szeregiem czynników, między innymi zanikiem energii elektrycznej, co spowodowało zatrzymanie przepływu w reaktorze i w wyniku tego zlepianie się złóż katalizatora.

Dla zademonstrowania faktu, że katalizator zachował swą aktywność oczyszczano mechanicznie katalizator i kosze, a następnie katalizator przesiano. Katalizatora nie poddano ani regeneracji termicznej ani przy użyciu rozpuszczalnika. Kontynuowanie przebiegu dało w rezultacie dalsze uwodornienie o stopniu niewiele niższym niż przy użyciu świeżego katalizatora. Pod koniec 85 dnia katalizator wykazywał jeszcze aktywność, ponieważ stopień uwodornienia przewyższał stopień uzyskiwany przy uwodornieniu termicznym. Wyniki te są zaskakujące.

Na stronie 35 i 38 publikacji „Struktura i reaktywność węgla” G. L. Tingey’a i J. R. Morrey’a, wydawnictwo Battelle Pacific Northwest Laboratories, Washington, 1973 znajduje się stwierdzenie, iż stosowany jako katalizator uwodornienia węgla molibdenian kobaltowy ulega zatruciu tytanem. Dotyczy to rzekomo także dobrze znanego ni-

Tablica III

Przebieg nr Katalizator lub wypełnienie	1 NiCoMo	2 NiTiMo	3 Kawałki kwarcu	4 NiCoMo	5 NiTiMo	6 Kawałki kwarcu
Objętość katalizatora lub wypełnienie (cm ³)	1000	1000	1140	980	1086	1140
Gęstość katalizatora	0,73	0,82	1,82	0,73	0,82	1,58
Godzinowa prędkość masowa cieczi	1,26	0,94	0,92	0,94	0,93	1,15
Prędkość zasilania ciecżą (kg/godzine)	4,5	3,6	3,6	4,5	3,6	3,6
Absolutne ciśnienie cząstkowe wodoru (KG/cm ²)	246	246	211	274	274	274
Temperatura w reaktorze °C	412	412	417	388	388	388

Dane otrzymane dla przebiegu nr 1, 2 i 3 przedstawiono na fig. II, a dla przebiegu nr 4, 5 i 6 na fig. III.

Fig. II przedstawia wykres zależności zawartości wodoru w % wagowych w ciekłych uwodornionych produktach z przebiegów nr 1, 2 i 3 od czasu przebywania w reaktorze. Ilość wodoru w produkcie jest wprost proporcjonalna do stopnia uwodornienia uzyskanego podczas operacji.

Katalizator zawierający nikiel, kobalt i molibden jest doskonałym katalizatorem uwodornienia węgla. Należy zauważyć, że rezultaty otrzymane przy użyciu niklu, tytanu i molibdenu są prawie tak dobre jak rezultaty uzyskane przy użyciu niklu, tytanu i molibdenu oraz, że każdy z katalizatorów dezaktywuje się, po prawie jednakowym czasie (poziom ciepły).

Fig. III przedstawia wykres zależności zużycia wodoru w przebiegu nr 4, 5 i 6 od czasu przebywania w reaktorze. Przez określenie zużycia wodoru należy rozumieć tę ilość wodoru, która przereagowała z zawieszoną w przeliczeniu na 1 tonę węgla. Przy podwyższonym ciśnieniu użycie każdego z katalizatorów prowadzi do doskonałego uwodornienia węgla.

Nieoczekiwanie przebieg, w którym zastosowano nikiel, tytan i molibden przyniósł o wiele lepsze rezultaty niż

klowo-kobaltowo-molibdenowego katalizatora uwodorniania węgla użytego w przebiegu nr 1 i 4. Zastosowany tu katalizator zawiera jednocześnie dwa metale, o których jest mowa, kobalt i molibden, a więc należałoby spodziewać się, że połączenie z tytanem wykluczy ich użycie w procesie uwodorniania węgla. Jednak rezultaty przebiegu nr 1, 2 i 3 wskazują na fakt, iż katalizator zawierający nikiel, tytan i molibden stosować można w tym procesie z powodzeniem, a rezultaty przebiegów 4, 5 i 6 na fakt, że prowadzenie operacji pod zwiększonym ciśnieniem daje nieoczekiwanie długi czas życia katalizatora przy doskonałej wydajności uwodornienia.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób konwersji stałego materiału węglowego na ciekły produkt przez ogrzewanie zawiesziny składającej się ze stałego materiału węglowego i rozpuszczalnika posiadającego własność przenoszenia wodoru, w obecności wodoru i zasadniczo wolnego od fosforanów katalizatora zawierającego składnik uwodorniający, **znamienny tym**, że konwersję prowadzi się w obecności katalizatora zawierającego składnik uwodorniający z grupy obejmującej metale VI

13

i VIII grupy układu okresowego pierwiastków oraz ich tlenki i siarczki, osadzonego na niezeolitowym nośniku i promotowanego niewielką ilością metalu z podgrupy tytanowców, w temperaturze około 260—480°C, i pod ciśnieniem absolutnym około 35—705 kG/cm³.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że konwersję prowadzi się w temperaturze około 350—450°C, pod ciśnieniem absolutnym około 260—422 kg/cm².

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że konwersję prowadzi się w temperaturze około 350°C—450°C, pod ciśnieniem absolutnym 265—280 kg/cm².

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako stały materiał węglowy stosuje się węgiel.

14

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik stosuje się olej antracenyowy.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako nośnik stosuje się tlenek glinowy.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako metal z podgrupy tytanowców stosuje się tytan.

8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako metal z grupy VI stosuje się molibden, jako metal z grupy VIII stosuje się nikiel, a jako metal z podgrupy tytanowców stosuje się tytan.

9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator, który zawiera 3% wagowe niklu, 5% wagowych tytanu i 8% wagowych molibdenu.

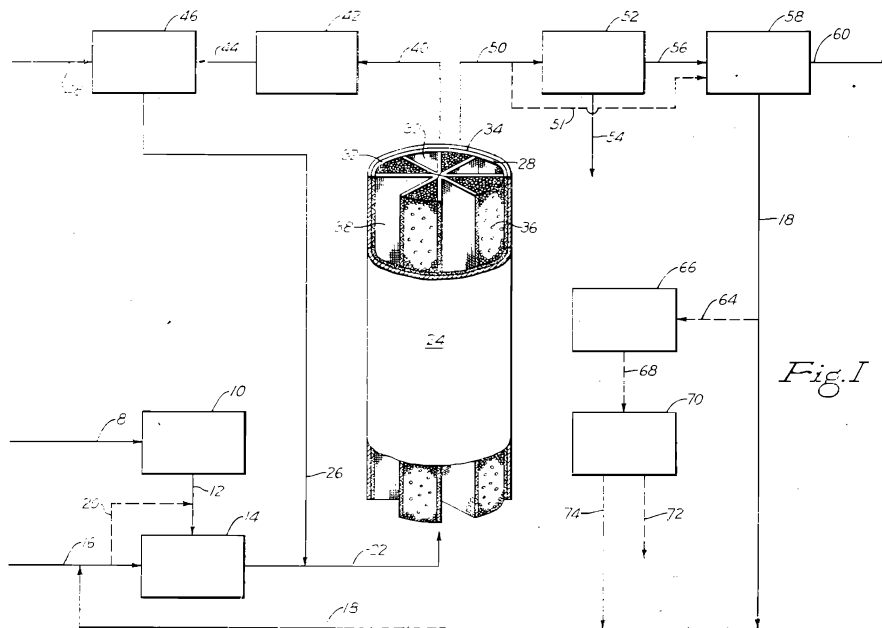


Fig. I