

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 161600 B

(21) Patentansøgning nr.: 1060/81

(51) Int.Cl.⁵ C 10 G 1/00

(22) Indleveringsdag: 09 mar 1981

(24) Løbedag: 11 sep 1979

(41) Alm. tilgængelig: 19 mar 1981

(44) Fremlagt: 22 jul 1991

(86) International ansøgning nr.: PCT/JP79/00242

(86) International indleveringsdag: 11 sep 1979

(85) Videreførelsesdag: 09 mar 1981

(30) Prioritet: -

(71) Ansøger: Kunitoshi *Shimizu; 600 Kowada; Chigasaki-shi; Kanagawa 253, JP

(72) Opfinder: SAMME

(74) Fuldmægtig: Kontor for Industriel Eneret

(54) Fremgangsmåde til flydendegørelse af kul

(56) Fremdragne publikationer

DK freml. skrift nr. 153086

(57) Sammendrag:

1060-81

Fremgangsmåde til flydendegørelse af kul

Flydendegørelse af kul opnås ved at kulpulver, fortrinsvis med en gennemsnitlig partikelstørrelse mellem 70 og 300 mesh og navnlig mellem 100 og 200 mesh dispergeres i suspension i en vandig opløsning af mindst ét alkalimetal- eller jordalkalimetahydroxyd under turbulente forhold i forholdsvist lang tid. Den vandige hydroxydopløsnings pH-værdi er fortrinsvis over 10.

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde af den i krav 1's indledning angivne art til flydendegørelse af kul ved hjælp af et alkalimetahydroxyd.

Som tekniske forholdsregler til flydendegørelse af
5 kul kendes der i forvejen bl.a. såkaldt tørdestillation og opløsningsmiddelekstraktion. Disse tidligere fremgangsmåder har imidlertid væsentlige ulemper, bl.a. behov for stort energiforbrug til opnåelse af en forholdsvis ringe mængde energi og nødvendighed af dyre opløsningsmidler, hvilket for-
10 byder praktisk anvendelse af disse fremgangsmåder i industriel målestok.

Fra dansk fremlæggelsesskrift nr. 153086 kendes der en fremgangsmåde til flydendegørelse af kul, ved hvilken man imprægnerer granuleret kul med en vandig opløsning af natriumhydroxyd ved udblødning, udtager og tørrer de imprægnerede
15 granulerede kul, pulveriserer dem til en partikelstørrelse under 100 mesh (0,147 mm), blander det derved vundne kulpulver med en vandig opløsning indeholdende natriumhydroxyd og en karboxylsyre, holder blandingen i stilstand indtil kullet
20 viser tegn på flydendegørelse og til slut opvarmer blandingen til en temperatur på 90-120°C under yderligere tilsætning af vand.

Den foreliggende opfindelse er ejendommelig ved det i krav 1's kendetegnende del anførte og må anses som en videreudvikling af den fra ovennævnte fremlæggelsesskrift kendte
25 fremgangsmåde.

Summarisk består denne af tre trin: (a) et udblødningstrin; (b) en opløsningsbehandling ved hjælp af både hydroxyd og karboxylsyre; og (c) en varmebehandling.

30 Ved den foreliggende fremgangsmåde undgås udblødningen, der behøves ikke behandling med en karboxylsyre og opvarmningen undgås. Fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse er derfor simplere i praksis og økonomisk mere fordelagtig end den fra det danske fremlæggelsesskrift kendte.
35 Den behøver heller ikke forhøjet tryk og muliggør praktisk udnyttelse i stor målestok.

Det er muligt at bruge alle slags kul ved fremgangs-

måden ifølge opfindelsen, fx røgfri kul, bituminøse kul, brunkul og lignit, eventuelt sammen med utilstrækkeligt forkullede tørv såsom græstørv og skovtørv. Kullet bruges i pulveriseret form, fortrinsvis med en gennemsnitlig partikelstørrelse mellem 0,046 og 0,192 mm, navnlig 0,074-0,147 mm, således som det kan opnås ved sædvanlige knusningsmetoder.

pH-Værdien af den vandige blanding af det pulveriserede kul og den vandige hydroxydopløsning er fortrinsvis 10 eller derover, navnlig i området 11 til 13,5.

Det kan være tilstrækkeligt at bruge en sådan mængde af den vandige hydroxydopløsning i forhold til mængden af pulveriseret kul, at det pulveriserede kul får mulighed for at dispergeres i opløsningen på gunstig måde. Det foretrakkes imidlertid at vægtmængden af den vandige opløsning af hydroxydet er mindst 1,5 gange så stor som vægtmængden af pulveriseret kul, fortrinsvis mindst dobbelt så stor.

For at opnå den turbulente tilstand kan der bruges alle midler som tillader opretholdelse af den dispergerede tilstand af pulveriseret kul i suspension i den vandige hydroxydopløsning; frem for alt foretrækkes det at bruge omrøring eller forceret strømning eller lignende metoder. Det er også muligt at bruge ultralydsbehandling.

Længden af den tid i hvilken den suspenderede/dispergerede tilstand ifølge opfindelsen skal opretholdes er i princippet den tid der behøves til at frembringe en oliephase som det øverste lag; i almindelighed er 15-26 timer tilstrækkelig dertil.

Der kan ikke konstateres nogen forøgelse i mængden af olieagtig komponent når der foretages yderligere omrøring efter at det ovenstående lag af olieagtig komponent er blevet opbygget. Omrøringen standses efter at den olieagtige komponent er floteret. Efter kort tids stilstand skiller blandingen sig i tre lag, nemlig det olieagtige lag, et vandigt lag og et lag af faststof (hovedsagelig bestående af ikke-flydendegjort pulverformigt kul). Det olieagtige lag består i hovedsagen af olie. Også i det vandige lag er der

indeholdt en betydelig mængde olie i dispergeret tilstand. Den ved kul-flydendegørelsen dannede olie udvindes fra det olieagtige og det vandige lag ved en sædvanlig destillation.

Laget af faststof kan genanvendes som råmateriale til
5 flydendegørelsesprocessen.

50% eller mere af den ved kullets flydendegørelse dannende oliemængde, der vindes i kraft af den foreliggende opfindelse, afdestillerer i temperaturområdet fra 155°C til 244°C. Den på denne måde vundne fraktion kan bruges som den
10 er som brændsel. Det er også muligt at underkaste den ved flydendegørelsen dannede olie en fraktionering eller en rektificering for at udnytte de enkelte fraktioner inden for vedkommende område af den petrokemiske industri.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan også bruges til
15 at forøge fraktionen med højere flygtighed fra råolie.

I det følgende skal fremgangsmåden ifølge opfindelsen beskrives mere udførligt under henvisning til nogle eksempler.

20 Eksempel 1

300 g pulveriseret bituminøst kul (fra Taiheiyo Kulmine K.K.) med en partikelstørrelse på under 0,147 mm anbringes i et bægerglas med en kapacitet på 3 l, og der til
25 sættes 650 g vandig opløsning af NaOH med en koncentration på 0,85%. Denne vandige blanding underkastes omrøring ved 500-600 opm ved hjælp af en omrører med blade med en længde på 6 cm.

Under en omrøringsperiode på 24 timer opstår der en
30 jordolieagtig lugt i blandingssystemet under samtidig dannelse af et olieagtigt lag. Da der også indgår olie i det vandige lag under det ovenstående olieagtige lag, som er dannet efter ophøret af omrøringen, i form af en dispersion, underkastes ikke blot det olieagtige lag men også det vandige lag løbende en destillationsbehandling. Efter destillationen fandtes der 62 g af en oliefraktion med kogepunktsområde 150-244°C og 51 g af en anden oliefraktion med kogepunkt
35

over dette område.

Eksempel 2

5 Fremgangsmåden i eksempel 1 blev fulgt med den for-
skel at udgangs-pH-værdien var ca. 12,8 idet der i stedet
for en 0,85% vandig opløsning af NaOH anvendtes en vandig
NaOH-opløsning med en koncentration på 0,65%, fremstillet
ved at føre supplementsvand til en spildvæske som indeholdt
10 NaOH i en koncentration på 45% og som stammede fra elektro-
lytisk fremstilling af NaOH.

I dette tilfælde vandtes der 64 g af en oliefraktion
med kogepunktsområde fra 150-244°C og 45 g af en anden olie-
fraktion med kogepunkt over dette område.

15

Eksempel 3

Fremgangsmåden i eksempel 1 blev fulgt med den for-
skel at der brugtes 650 g vandig opløsning af KOH med en
20 koncentration på 0,84% og at den vandige blandings udgangs-
pH-værdi var ca. 12,8.

I dette tilfælde vandtes der 58 g af en oliefraktion
med kogepunktsområde fra 150-244°C og 49 g af en anden olie-
fraktion med kogepunkt over dette område.

25

Eksempel 4

Til 200 g af restlaget af faststof i eksempel 1 sæt-
tes der 450 g af en vandig opløsning af NaOH med en koncen-
30 tration på 0,85%. Denne vandige blandings udgangs-pH-værdi
var 13,6. I øvrigt gik man frem som i eksempel 1.

I dette tilfælde vandtes der 40 g af en oliefraktion
med kogepunktsområde fra 150-244°C og 31 g af en anden olie-
fraktion med kogepunkt over dette område.

35

50% eller mere af den olie der vindes ved flydendegø-
relse af kul i henhold til den foreliggende opfindelse de-

stillerer inden for temperaturområdet 155-244°C, og den således vundne fraktion kan bruges som den er som brændsel. Det er også muligt at underkaste den flydendegjorte olie en fraktioneret destillation eller rektifikation for at udnytte

5 hver fraktion inden for vedkommende område af den petrokemiske industri.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåde til flydendegørelse af kul, ved hvilken pulveriseret kul behandles med en vandig opløsning indehol-
5 dende et alkalimetalhydroxyd i forholdvis lang tid, k e n-
d e t e g n e t ved at blandingen af kulpulveret og den
vandige hydroxydopløsning af NaOH, KOH eller en NaOH-holdig
spildvæske fremkommet ved elektrolytisk fremstilling af
10 NaOH, efter standsning af en indledende turbulent tilstand,
adskilles i et olieagtigt lag, et vandigt lag og et lag
faststof, hvorpå det vandige lag og det olieagtige lag un-
derkastes destillation.
2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t
ved at det pulveriserede kuls gennemsnitlige partikelstør-
15 relse er i området 0,046-0,192 mm, navnlig i området 0,074-
0,147 mm.
3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g-
n e t ved at den vandige hydroxydopløsnings pH-værdi er 10
eller derover.

20

25