



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Patent dodatkowy
do patentu nr

Int. Cl.³ C10J 3/66

Zgłoszono: 10.04.79 (P. 214796)

Pierwszeństwo: 10.04.78 Stany Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 02.01.80

Opis patentowy opublikowano: 30.06.1983



Twórca wynalazku: Gerald Gruber

Uprawniony z patentu: FMC Corporation,
Filadelfia (Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób konwersji węgla

Przedmiotem wynalazku jest sposób konwersji węgla, a zwłaszcza sposób wytwarzania z węgla gazowych i ciekłych paliw.

W jednym ze znanych sposobów konwersji, węgiel poddaje się odgazowaniu w szeregu złoż fluidalnych, z wytworzeniem koksu, palnego gazu i frakcji olej/smola, którą można uwodornić, otrzymując cenne, ciekłe paliwo syntetyczne. Szczegółowy opis sposobu jest przedstawiony w opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 3 375 175. W opisie tym przedstawiono wielostopniowy proces odgazowania węgla w szeregu złoż fluidalnych utrzymywanych w coraz wyższej temperaturze. W procesie tym otrzymuje się cząstki węgla (koksu) pozbawione substancji lotnych i smoły węglowej.

Koks z powyższego procesu jest wysoce reaktywny i jest szczególnie użyteczny jako węglowy składnik w reakcji para wodna /węgiel w procesie wytwarzania gazu syntetycznego. Układ konwersji węgla do wytwarzania wysoce kalorycznych syntetycznych paliw ciekłych i gazowych z zastosowaniem sposobu i materiałów podanych w powyższym opisie przedstawiono w opisach patentowych St. Zjedn. Ameryki nr 3 966 633 i nr 3 966 634. W sposobie według powyższych opisów patentowych, koks uzyskany w procesie według opisu nr 3 375 175 jest zgazowywany w reaktorze ze złożem fluidalnym, ogrzewanym przez zawracany do obiegu strumień składników stałych, który może stanowić koks lub obojętny rozdrobniony materiał, a otrzymany gaz wodny jest następnie metanowany, co daje gaz wysokokaloryczny. Gaz z etapu odgazowania jest stosowany jako źródło ciepła procesowego lub mieszany z gazowym produktem. Oleje i smoły z odgazowania są przetwarzane na ciekłe paliwa, przez uwodornienie wodorem z gazu syntezowego. Uwodornienie smoły węglowej przeprowadza ją w dogodniejszą postać, jak np.: materiał zasilający dla rafinerii ropy naftowej. Jak wiadomo, nowoczesna rafineria jest projektowana głównie na przerób ropy naftowej i nie można w niej przerabiać nie przetworzonej smoły węglowej.

W wyżej opisanym procesie konwersji węgla występują pewne straty materiału węglowodorowego przy przetwarzaniu frakcji olej/smola na użyteczne paliwa ciekłe. Straty te powstają głównie wskutek dwóch przyczyn. Jedną z nich jest obróbka frakcji olej/smola w celu wydzielenia z niej drobnoziarnistego materiału węglowego, porwanego w parach tworzących smołę, wywiązujących się w trakcie odgazowania węgla w złożu fluidalnym. Wydzielone składniki stałe zatrzymują znaczne ilości oleju i smoły, których nie da się w łatwy sposób oddzielić. Trudność tę można złagodzić przeprowadzając wprawdzie uwodornienie frakcji olej/smola, a następnie wydzielając składniki stałe z materiału uwodornionego, który dzięki małej lepkości nie przylega do składników stałych, w takim stopniu, jak surowa smoła. W konsekwencji uzyskuje się łatwiejsze i pełniejsze oddzielenie materiału węglowodorowego od składników stałych. Jednakże znaczna ilość tego materiału nadal pozostaje związana z frakcją stałą.

Drugą z głównych przyczyn strat materiału węglowodorowego jest obecność we frakcji olej/smoła ciężkiego oleju, który jest oporny na uwodornianie. Substancję tę można wydzielić bezpośrednio z surowej mieszaniny olej/smoła np.: przez frakcjonowane wykraplanie lub jako pozostałość z frakcjonowania uwodornionego materiału. W każdym razie ciężki olej nie jest łatwy do przeróbki na użyteczne paliwo, stanowiąc niepożądany produkt uboczny, ujemnie wpływając na ekonomię wyżej wspomnianego procesu konwersji węgla.

Sposób obróbki pozostałości ciężkiego oleju przez przepuszczanie ich przez fluidalną strefę odgazowania węgla znany jest z opisu patentowego St. Zjedn. Ameryki nr 3 565 766 dotyczącego przetwarzania pozostałości z przerobu ropy naftowej. Jednakże zwracanie takich węglowodorowych produktów ubocznych poprzez fluidalne złożo reaktora do odgazowania węgla może powodować zlepianie się cząstek węgla i w skrajnym przypadku powodować całkowite zerwanie złoża. Zlepianie można w pewnym stopniu ograniczyć przez zmniejszenie strumienia powrotnego lecz w takim przypadku sposób staje się niepraktyczny, ponieważ narasta nadmiar produktu ubocznego.

W opisie patentowym nr 3 565 766 przedstawiono taki sam proces jak w opisie nr 3 375 175 lecz zmodyfikowany przez wprowadzenie pozostałości naftowych do stref odgazowania, przy czym w warunkach pirolizy węgla pozostałość naftowa przekształca się w niżej wrzące frakcje. Zaskakującym aspektem tej modyfikacji w porównaniu z oryginalnym procesem odgazowania jest to, że wprowadzanie pozostałości naftowej nie powoduje aglomeracji cząstek węgla.

Obecnie opracowano sposób konwersji węgla, w którym odpowiednio sortowany węgiel poddaje się pirolizie w szeregu reaktorów ze złożem fluidalnym pracujących kolejno w coraz wyższej temperaturze wytwarzając olej, gaz i koks; olej rafinuje się otrzymując paliwa ciekłe a koks zgazowuje się parą w reaktorze zgazowywania ze złożem fluidalnym otrzymując gaz syntezowy, przy czym endotermiczne ciepło reakcji dostarcza się przez spalanie części koksu w powietrzu a produkty spalania stosuje się do ogrzewania obiegowego strumienia koksu aby doprowadzić z powrotem ciepło do reaktora, polegający na tym, że ciężką pozostałość węglowodorową z etapu rafinacji oleju wprowadza się do reaktora zgazowywania, przy czym tę pozostałość i cząstki koksu wprowadzone do reaktora z etapu pirolizy poddaje się zgazowywaniu, zwiększając wydajność gazu syntezowego i eliminując nieekonomiczną ciężką olejową pozostałość węglowodorową.

Sposób według wynalazku stanowi ulepszenie układu konwersji węgla obejmującego pirolizę i zgazowanie węgla. W procesie według wynalazku pozostałości o wysokiej temperaturze, typu otrzymanych przez rafinowanie smoły węglowej w procesie według opisu patentowego ST. Zjedn. Ameryki nr 3 375 175, wprowadza się do reaktora zgazowywania węgla, w którym para i koks reagują tworząc gaz syntezowy. Wspomniane opisy nr 3 375 175 i nr 3 565 766, przedstawiające tylko proces odgazowania węgla, nie dotyczą w ogóle zgazowywania stałych substancji węglowych celem otrzymania gazu syntezowego.

Dotychczas nie przypuszczano, że ciężkie pozostałości smoły węglowej będą reagować z parą zwiększając wydajność gazu syntezowego, gdy wprowadzi się je do reaktora zgazowywania. Nie wszystkie materiały węglowe reagują z parą z szybkością praktycznie wystarczającą i oczywiście takie pozostałości, stanowiące ciężki, lepki smołowy materiał, mogłyby powodować aglomerację we fluidalnym generatorze gazu. Dopiero po przeprowadzeniu badań dotyczących zastosowania pozostałości smoły węglowej jako dodatku do węglowych substancji stałych zasilających generator gazu opracowano praktyczną technologię przekształcania tych materiałów odpadkowych w użyteczne produkty gazowe. Jedynym powiązaniem procesu według wynalazku z procesami opisanymi w wyżej wspomnianych opisach patentowych jest to, że opracowując technologię zgazowania i modyfikując ją, aby wykorzystać pozostałości smoły węglowej jako dodatkowe paliwo, użyto koks i produkty smoły węglowej otrzymane w procesie odgazowania przedstawionym w opisie nr 3 375 175.

Zgodnie z wynalazkiem, w procesie zgazowywania węgla w szeregu złożów fluidalnych z wytworzeniem gazu, frakcji olej/smoła, zawierającej porwane składniki stałe, którą uwodornia się otrzymując użyteczne paliwa ciekłe, wysoce reaktywnego koksu, który zgazowuje się parą wodną w złożu fluidalnym oraz produktów ubocznych takich, jak ciężki olej i wydzielone składniki stałe, z którymi związany jest materiał węglowodorowy, znaczne zwiększenie wydajności i operacyjności instalacji uzyskuje się przez zwracanie produktów ubocznych do generatora gazu.

Załączony rysunek przedstawia schemat technologiczny ilustrujący prowadzoną sposobem według wynalazku obróbkę węglowodorowych produktów ubocznych opisanych we wspomnianym opisie patentowym St. Zjednoczonych nr 3 375 175. Według powyższego opisu patentowego, węgiel wprowadza się do złoża fluidalnego, gdzie jest poddany działaniu strumienia obojętnego gazu w stosunkowo niskiej temperaturze, dla ograniczenia zlepiania. Następnie węgiel przechodzi do drugiego złoża, podgrzewanego zawracanym koksem i gazem z trzeciego etapu do temperatury zależnej od typu węgla, lecz zwykle w zakresie około 427 do 482°C, Z kolei węgiel przechodzi do trzeciego etapu, ogrzewanego zawracanym koksem i gazem z czwartego etapu od około 510 do około 566°C i w końcu do etapu czwartego, w którym ciepło jest uzyskiwane przez

częściowe spalanie koksu, a temperatura jest rzędu 816 do 982°C. Składniki lotne uchodzące z etapu drugiego wchodzą do sekcji odzysku produktu, gdzie ulegają rozdzielaniu na gaz, frakcję olej/smola z porwanymi składnikami stałymi oraz wodną ciecz. Koks z trzeciego etapu ogrzewania jest stosowany w sposobie według wynalazku jako węglowe zasilanie fluidalnego generatora gazu. Ciepło dla generatora gazu jest uzyskiwane przez zawracanie części koksu od podgrzewacza, jak zużywająca instalacja spalająca, gdzie całość zawracanego koksu ulega spalaniu, a pozostałość jest zawracana do generatora gazu, stanowiąc źródło ciepła. W przypadku połączenia procesu przedstawionego we wspomnianym opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 3 375 175, z obecnym układem zgazowywania, ogrzewanego koksem etapu 4 nie stosuje się, a ciepło do pirolizy węgla jest dostarczane przez zawracanie gorącego materiału z generatora gazu. W alternatywnym sposobie jako czynnik przenoszący ciepło stosuje się obojętną masę otoczek. Sposób ogrzewania generatora gazu nie stanowi przedmiotu wynalazku, który dotyczy odcinka operacyjnego odzysku i obróbki oleju/smola.

W wykonaniu wynalazku, jako pierwszy produkt uboczny uzyskuje się składniki stałe, które można wyodrębnić z frakcji olej/smola przed lub po uwodornieniu. Składniki stałe wydzielają się z fazy węglowodorowej znanymi sposobami, jak wirowanie lub korzystnie, sączenie. W przypadku wydzielania przed uwodornianiem, zatrzymaniu w składnikach stałych ulega więcej materiału węglowodorowego, ponieważ surowa frakcja olej/smola jest bardziej lepka niż produkt uwodorniony.

Wyodrębnione składniki stałe stanowią bardzo drobne cząstki np. koksu, węgla lub popiołu, mające otoczkę z materiału węglowodorowego, która powoduje zlepianie cząstek, z wytworzeniem niepełnej przylegającej masy. Takie składniki stałe powleczone materiałem węglowodorowym można zawrócić do generatora gazu, a przesączyć uwodorniać do produktu ciekłego. W generatorze gazu organiczne i węgliste składniki związane z zawracanymi składnikami stałymi ulegają zgazowywaniu, co zwiększa wydajność wodoru i tlenu węgla.

Jak uprzednio wspomniano, nie cała frakcja olej/smola jest podatna na uwodornianie. Całość tej frakcji, mianowicie ciężki olej, stanowiący drugi typ produktu ubocznego z procesu konwersji węgla, jest odporny na taką obróbkę. Ciężki olej można wyodrębnić z surowej frakcji olej/smola lub uzyskać jako pozostałość po frakcjonowaniu uwodornionego materiału na rafinowane paliwa ciekłe. Z powodu dużej lepkości i obecności składników stałych, surowej frakcji olej/smola zwykle nie destyluje się w celu oddzielenia oleju ciężkiego.

Pogon składa się prawie wyłącznie z materiałów nienasyconych. Zawarte jest w nim około 80% metali, 19% siarki, 27% azotu i 10% tlenu z surowej frakcji olej/smola. Usunięcie tych materiałów powoduje znaczne zmiany w pracy aparatu uwodorniającego i w pewnym stopniu zmienia skład mieszaniny, zwiększając wydajność gazu i zmniejszając wydajność oleju.

Wracając do rysunku, koks 4 uzyskany w procesie odgazowania według opisu patentowego St. Zjedn. Ameryki nr. 3 375 175 wprowadza się do fluidalnego generatora gazu 5. Koks jest fluidyzowany parą wodną 8, dochodzącą do generatora 5 od dołu. Para wodna reaguje z koksem z wytworzeniem gazu wodnego 12, który uchodzi z generatora 5 od góry. Gaz może być przekazany do składowania lub stosowany w dalszym przerobieniu, jak w syntezie węglowodorów. Generator gazu 5 jest wyposażony w wewnętrzne cyklony, uwalniające gaz wodny od cząstek pyłu i zawracające je do strefy zgazowywania. Część koksu jest odprowadzana od dołu generatora 5 przewodem 14 i doprowadzana do zużywającej instalacji spalającej 17, gdzie koks ulega podgrzaniu do temperatury przewyższającej temperaturę zgazowywania i jest zawracany do górnej części generatora 5 przewodem 20. Gorący koks stanowi źródło ciepła podtrzymującego endotermiczną reakcję zgazowywania. Koks krąży w sposób ciągły między generatorem gazu 5 i instalacją spalającą 17. Gaz 22, zawierający powietrze i tlen oraz koks, korzystnie pył koksowy z cyklonów generatora gazu 5, są doprowadzane do instalacji spalającej 17, gdzie wytwarzane są gorące gazy spalinowe dla podgrzewania zawracanego strumienia koksu. Stopiony popiół jest odbierany z instalacji spalającej 17 przewodem 25, gaszony i przekazywany na składowisko. Gazy spalinowe odprowadzane są od góry instalacji spalającej 17 przewodem 28, po przejściu przez cyklony zatrzymujące lotny popiół.

Frakcja olej/smola 30 wytwarzana w procesie odgazowania według opisu patentowego St. Zjedn. Ameryki nr 3 375 175 jest, według wynalazku, uwalniana od zawieszonych składników stałych, a wydzielone składniki stałe ze związanym z nimi materiałem węglowodorowym są wprowadzane do generatora gazu 5. W generatorze gazu substancja węglowodorowa i porwany koks reagują z parą wodną, z wytworzeniem gazu syntezowego, a popiół zawieszony w gazie syntezowym jest usuwany w cyklonach generatora gazu 5. Ewentualnie zawieszony popiół przechodzi przez instalację spalającą 17 i jest odrzućany w postaci stopionej. Usuwanie zawieszonych składników stałych z frakcji olej/smola 30 można dokonywać dwoma sposobami. W pierwszym z nich frakcję olej/smola 30 wprowadza się do strefy separacyjnej 32A, gdzie poddaje się ją frakcjonowanemu wykraplaniu lub sączeniu, dla oddzielenia składników stałych. Oddzielone składniki stałe, z przylegającą do nich otoczką substancji węglowodorowej, są wprowadzane przewodem 36 do generatora

gazu 5. Uwolniony od składników stałych przesącz 39 ze strefy separacyjnej 32A jest uwodorniony w stacji obróbki wodorem 40, z wytworzeniem syntetycznego surowego oleju 45. W drugim sposobie frakcję olej/smół 30 poddaje się uwodornieniu w stacji obróbki wodorem 40a, takiej samej jak stacja 40, a poddany obróbce wodorem produkt przekazuje się do strefy separacyjnej 32B, takiej samej jak strefa 32A, gdzie zawieszone składniki stałe zostają usunięte i przewodem 52 przekazane do generatora gazu 5. Uwolniony od składników stałych przesącz 39 ze strefy separacyjnej 32A jest uwodorniany w stacji obróbki wodorem 40 z wytworzeniem syntetycznego surowego oleju 45. W drugim sposobie frakcję olej/smół 30 poddaje się uwodornieniu w stacji obróbki wodorem 40a, takiej samej jak stacja 40, a poddany obróbce wodorem produkt przekazuje się do strefy separacyjnej 32B, takiej samej jak strefa 32A, gdzie zawieszone składniki stałe zostają usunięte i przewodem 52 przekazane do generatora gazu 5. Strefę separacji 32B można prowadzić w taki sposób, że materiał poddany obróbce wodorem wprawdy destyluje się, uzyskując olej 45, a pozostałość uwalnia się od zawieszonych składników stałych lub składniki stałe wydziela przed desytlacją.

W instalacji przerabiającej na dobę 9000 ton węgla z Illinois pokład nr 6, sposobem opisanym we wspomnianych opisach patentowych nr 3 966 633 i nr 3 966 634 z zastosowaniem i bez stosowania ulepszenia według wynalazku, uzyskano następujące wyniki:

1. Wydajność oleju poddanego obróbce wodorem zmniejszyła się o około 7% tj. o około 118,6 m³ dziennie z ilości 1630,6 m³; wydajność gazu z instalacji wzrosła o około 8%. Tak więc zamiast pozostaść we frakcji olejowej, węgiel i wodór z ciężkiego oleju przeszły do gazu.

2. Pięciokrotnie przedłużyła się żywotność katalizatora, ponieważ usunięte zostało 80% metali (efektywne trucizny katalizatora).

3. Ponieważ wzrasta objętość gazu syntezowego, z powodu zgazowania oleju, wzrasta ilość ciepła dostępnego w gazie z generatora, dla ogrzewania etapów pirolizy. Dzięki temu można zmniejszyć ilość obiegu koksu lub zmniejszyć ilość zewnętrznie spalanej paliwa, zużywanych do podgrzewania sekcji pirolizy.

4. Ponieważ zwiększa się zgazowywanie, zwiększa się również spalanie, czego efektem netto jest zwiększenie ilości stanowiącej produkt uboczny pary technologicznej i energii.

5. Zmiany w sekcji uwodorniania pozwalają zmniejszyć reaktory o 53,5%, a pozostałą instalację o 7%; ilość potrzebnego wodoru zmniejsza się o 28,5% a wydajność generatora gazu wzrasta o 3,2%.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób konwersji węgla, w którym odpowiednio sortowany węgiel poddaje się pirolizie w szeregu reaktorów ze złożem fluidalnym pracujących kolejno w coraz wyższej temperaturze, wytwarzając olej, gaz i koks; olej rafinuje się otrzymując paliwa ciekłe a koks zgazowuje się parą w reaktorze zgazowywania ze złożem fluidalnym otrzymując gaz syntezowy, przy czym endotermiczne ciepło reakcji dostarcza się przez spalanie części koksu w powietrzu a produkty spalania stosuje się do ogrzewania obiegowego strumienia koksu aby doprowadzić z powrotem ciepło do reaktora, ~~zamiast~~ tym, że ciężką pozostałość węglowodorową z etapu rafinacji oleju wprowadza się do reaktora zgazowywania, przy czym ta pozostałość i cząstki koksu wprowadzone do reaktora z etapu pirolizy poddaje się zgazowywaniu.

