



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 26.10.77 (P. 201755)

Pierwszeństwo: 30.11.76 Stany
Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 19.06.78

Opis patentowy opublikowano: 25.09.1980

Int. Cl.² C10G 1/00

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: John Angelo Paraskos, Herman Taylor, Jr.,
Richard Emil Hildebrand

Uprawniony z patentu: Gulf Research and Development Company, Pit-
tsburgh (Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób upłynniania węgla

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób upłynniania węgla drogą konwertowania zawierającego popiół surowego węgla na węgiel bezpopiołowy przy użyciu wentylowanego reaktora rozpuszczania. Wynalazek ten dotyczy szczególnie takiego sposobu konwersji, który prowadzi do otrzymania raczej ciekłych niż stałych bezpopiołowych produktów węglowych.

Proces upłynniania węgla według niniejszego wynalazku przebiega kolejno w strefie podgrzewania, w strefie rozpuszczania i w strefie reakcji katalitycznej. Strefę podgrzewania stanowi reaktor rurowy, w którym nie zachodzi mieszanie powrotne, zasilany zawieszoną pyłu surowca węglowego i rozpuszczalnika. W strefie tej temperatura każdej kolejnej porcji czy też części wsadu wzrasta podczas przepływu przez podgrzewacz osiagając wartość maksymalną na wyjściu z podgrzewacza. Za strefą podgrzewania znajduje się strefa rozpuszczania, w której utrzymuje się warunki pracy umożliwiające mieszanie powrotne celem utrzymania w tej strefie możliwie najrównomierniejszej temperatury, przy czym temperatura ta jest wyższa od maksymalnej temperatury w strefie podgrzewania. Ze strefy rozpuszczania odprowadza się w sposób ciągły gazy, podczas gdy ciecz z tej strefy przeprowadza się do strefy uwodorniania katalitycznego o lżejszym reżimie pracy w porównaniu ze strefą rozpuszczania jeśli chodzi o temperaturę, która jest niższa niż w

2

strefie rozpuszczania i/lub o czas przebywania cieczy, który jest krótszy od czasu przebywania cieczy w strefie rozpuszczania. Strefa reakcji katalitycznej zawiera katalizator uwodornienia, zawierający metale z grupy VI i VIII osadzone na niekrakującym nośniku. Odpowiednimi katalizatorami uwodornienia są katalizator kobaltowo-molibdenowy i niklowo-kobaltowo-molibdenowy osadzone na tlenku glinu. Temperatura w strefie rozpuszczania jest wyższa od maksymalnej temperatury w podgrzewaczu zazwyczaj o co najmniej 5,5°C, korzystnie o co najmniej 27,8°C lub 55,5°C. Temperatura w strefie reakcji katalitycznej może być niższa od temperatury w strefie rozpuszczania. Przykładowo temperatura w strefie reakcji katalitycznej może być na ogół niższa od temperatury w podgrzewaczu o około 13,9°C, korzystnie 27,8°C lub 83,3°C, a nawet więcej.

Temperaturę na wyjściu z podgrzewacza utrzymuje się na ogół w przedziale 377°—427°C, korzystnie 399°—421°C. Podczas etapu podgrzewania lepkość każdej kolejnej porcji zawiesziny zasilającej początkowo wzrasta, następnie maleje i wreszcie ponownie wykazuje tendencję wzrostową. Znacznego końcowego wzrostu lepkości unika się jednak przeprowadzając etap podgrzewania w temperaturze 377°—427°C. Gdy temperatura w podgrzewaczu przekroczy ten zakres, zachodzić może znaczny wzrost lepkości spowodowany polimeryzacją rozpuszczonego węgla. Polimeryzacji takiej

należy unikać, gdyż prowadzi ona do tworzenia się stosunkowo dużej ilości niskowartościowego stałego bezpopiołowego produktu węglowego kosztem ciekłego produktu węglowego o większej wartości. To zjawisko związane z lepkością opisano w patencie Stanów Zjednoczonych Am. nr 3 341 447.

Końcowego wzrostu lepkości w podgrzewaczu unika się wprowadzając wypływający z podgrzewacza strumień o przepływie tłokowym mający temperaturę powyżej około 377°C lecz poniżej około 427°C do strefy rozpuszczania, w której występuje mieszanie powrotne i w której utrzymuje się równomierną temperaturę, wyższą od maksymalnej temperatury w podgrzewaczu. Temperatura w reaktorze do rozpuszczania wynosi na ogół 399°—482°C, korzystnie od powyżej 427°C do 482°C. Zakres temperatur odpowiadający różnicy temperatur między etapem podgrzewania i rozpuszczania odpowiadać może zakresowi, w którym zachodzi niepożądana polimeryzacja węgla. Przy podwyższonej temperaturze w reaktorze do rozpuszczania zamiast wyżej wspomnianej polimeryzacji węgla i wzrostu lepkości występować może obniżenie lepkości na skutek zmniejszenia ciężaru cząsteczkowego w wyniku reakcji hydrokrakowania. Stwierdzono, że dla efektywnego przebiegu reakcji hydrokrakowania w reaktorze do rozpuszczania, ciśnienie wodoru technologicznego wynosić powinno co najmniej 217 KG/cm², korzystnie co najmniej 245 KG/cm². Stwierdzono, że przy niższych wartościach ciśnienia wodoru technologicznego podwyższona temperatura rozpuszczania według wynalazku w połączeniu z niżej podanymi wydłużeniami czasu przebywania powoduje nadmierne koksowanie, sprzyjające powstawaniu nierozpuszczalnych produktów węglowych kosztem ciekłych produktów węglowych. Tak więc w etapie rozpuszczania według wynalazku temperatura wynosi 399°—482°C, przy ciśnieniu wodoru technologicznego wynoszącym powyżej około 217—245 kG/cm². Stosowanie ciśnienia wodoru wynoszącego powyżej 350 kG/cm² przynosi zazwyczaj niewielką korzyść.

Czas przebywania w podgrzewaczu wynosi zazwyczaj od około 2 do 20 minut, korzystnie od 3 do 10 minut. Czas przebywania w aparacie do rozpuszczania jest dłuższy niż czas przebywania w podgrzewaczu dla zapewnienia odpowiedniego czasu przebiegu reakcji termicznego hydrokrakowania. Czas ten wynosi zazwyczaj od około 5 do 60 minut, korzystnie od około 10 do 45 minut. Użycie zewnętrznego podgrzewacza eliminuje konieczność podgrzewania w strefie rozpuszczania skracając dzięki temu czas przebywania w tej strefie, a tym samym zmniejszając zachodzące w niej koksowanie. Hydrokrakowanie i koksowanie są w strefie rozpuszczania reakcjami przebiegającymi równolegle, przy czym hydrokrakowanie zachodzi szybciej i każde zbędne wydłużenie czasu przebywania w aparacie do rozpuszczania sprzyja raczej przebiegowi wolniejszych reakcji koksowania niż szybszych reakcji hydrokrakowania.

W podgrzewaczu zachodzą reakcje wstępnej solwatacji pomiędzy rozpuszczalnikami i surowcem węglowym. Reakcje te mają charakter endoter-

miczny, podczas gdy reakcje zachodzące w aparacie do rozpuszczania są reakcjami egzotermicznymi. Tak więc do podgrzewacza dostarczać trzeba ciepło dla uzyskania reakcji solwatacji i dla ogrzania masy surowca węglowego, natomiast aparat do rozpuszczania nie tylko pokrywa własne zaopatrzenie na ciepło, ale także zdolny jest do produkcji nadmiaru ciepła, który to nadmiar przesyłać można do podgrzewacza. W miarę potrzeby temperaturę w aparacie do rozpuszczania można regulować wtryskując doń gorący lub zimny wódor, względnie za pomocą węzownicy grzejnej lub chłodzącej. Dzięki utrzymywaniu podanej różnicy temperatur między etapami podgrzewania i rozpuszczania nadmiarowe ciepło powstające w aparacie do rozpuszczania ma wystarczająco podwyższony poziom temperatury na to, by można było tym ciepłem korzystnie pokryć co najmniej część zapotrzebowania na ciepło w podgrzewaczu; zapewniając zbilansowanie cieplne układu.

Jeśli po etapie rozpuszczania nie następuje etap reakcji katalitycznej, ciśnienie strumienia opuszczającego aparat do rozpuszczania poddaje się redukcji i strumień ten przesyła się do strefy destylacji, korzystnie destylacji próżniowej, dla uzyskania poszczególnych frakcji destylacyjnych, którymi są ciekłe produkty węglowe, stałe bezpopiołowe produkty węglowe, rozpuszczalnik obiegowy i dolne frakcje, zawierające popiół i nie ulegającą destylacji pozostałość węglowodorową. Taki etap destylacji prowadzi jednak do znacznej straty materiału węglowego z wartościowych frakcji produktu, gdyż materiał ten tworzy stałe osady wewnątrz kolumny destylacyjnej. Przyczyną tej straty jest fakt, iż dolne produkty opuszczające aparat do rozpuszczania zawierają głównie rozpuszczone asfalteny, które nie będąc ustabilizowane w chwili opuszczania tego aparatu mogą podczas destylacji ulegać częściowej przemianie na substancje nierozpuszczalne i nie dające się destylować. Przemiany takiej można jednak uniknąć poddając strumień opuszczający aparat do rozpuszczania etapowi katalizowanego wodorowania pod ciśnieniem wodoru technologicznego. Zgodnie z niniejszym wynalazkiem znaczne udoskonalenie procesu uzyskuje się przez odprowadzanie w sposób ciągły większości gazów ze strefy rozpuszczania i przeprowadzanie ciekłych węglowodorów z tej strefy do strefy reakcji katalitycznej.

Jakkolwiek w etapie reakcji katalitycznej nie zachodzi rozpuszczanie węgla, etap ten zwiększa wydajność produktu dzięki stabilizacji asfaltenów w postaci cieczy, co zapobiega ich wydzielaniu się w postaci nierozpuszczalnego ciała stałego, np. koksu, a także dzięki częściowemu nasyceniu związków aromatycznych w zakresie temperatur wrzenia rozpuszczalnika, prowadzącemu do ich konwersji na substancje będące donorami wodoru i dające się zastosować jako rozpuszczalnik obiegowy. Strefa rozpuszczania wpływa korzystnie na warunki pracy w strefie katalitycznej, gdyż w strefie rozpuszczania strumień surowca poddawany jest działaniu co najmniej jednego warunku pracy o ostrzejszym reżimie niż w strefie reakcji katalitycznej. Działanie to indukuje reakcję hy-

drokrakowania, dzięki czemu lepkość płynącego strumienia obniża się tak, że w strefie reakcji katalitycznej następuje wzrost prędkości przenoszenia masy wodoru do złóż katalizatora, co zmniejsza osadzanie się koksu na katalizatorze. Warunkami krakowania, które w strefie rozpuszczania są ostrzejsze niż w strefie reakcji katalitycznej mogą być dłuższy czas przebywania lub wyższa temperatura, względnie oba te warunki równocześnie.

W miarę potrzeby temperaturę strumienia wpływającego z aparatu do rozpuszczania można obniżyć przed wprowadzeniem tego strumienia do strefy reakcji katalitycznej, dla utrzymania w tej strefie temperatur, w których nie zachodzi koksowanie. Temperatury te wynoszą od około 371° do 441°C, korzystnie od około 385° do 427°C. Prowadzi to do zahamowania osadzania się koksu na katalizatorze, co przedłuża czas życia katalizatora. Gdyby warunki pracy w strefie reakcji katalitycznej były ostrzejsze niż w strefie rozpuszczania, w której nie zachodzi reakcja katalityczna, prędkość przenoszenia wodoru nie byłaby wystarczająca dla kontroli procesu koksovania, z powodu dużych prędkości reakcji uwodorniania i odwodorniania zachodzących w temperaturze powyżej 371°C, w obecności katalizatorów opartych na metalach z VI i VIII grupy. Z drugiej strony, temperatury w zakresie hydrokrakowania, w strefie rozpuszczania indukują koksowanie w znacznie mniejszym stopniu, ponieważ pod nieobecność katalizatora prędkość reakcji jest zazwyczaj wystarczająco mała tak, że przenoszenie wodoru w układzie jest odpowiednie dla zahamowania koksovania przy umiarkowanych czasach przebywania.

Ponadto stwierdzono, że proces koksovania w strefie rozpuszczania, w której nie zachodzi reakcja katalityczna można ograniczyć w zakresie temperatur od około 399° do 482°C, pod warunkiem, że ciśnienie wodoru mieści się w zakresie ciśnień według wynalazku, jak również, że bez zastosowania wstępnej strefy hydrokrakowania koksowanie w strefie reakcji katalitycznej jest w tych samych warunkach temperaturowych i pod tym samym ciśnieniem zbyt duże na to, by można było osiągnąć korzystne charakterystyki starzenia katalizatora.

Zgodnie z niniejszym wynalazkiem krytyczną wartością ciśnienia wodoru w strefie reakcji katalitycznej i w strefie rozpuszczania jest 217 kG/cm². Powodem tego warunku krytycznego jest fakt, że jak wspomniano już powyżej, katalizatory oparte na metalach z grupy VI i VIII indukują duże prędkości reakcji odwodorniania i uwodorniania. Przy ciśnieniu wodoru poniżej 217 kG/cm² reakcje odwodorniania /koksovania/ mają tendencję do przebiegania w nadmiernym stopniu. Przy ciśnieniu wodoru wynoszącym 217 kG/cm² wódór rozpuszcza się w płynnym produkcie węglowym w pobliżu złóż katalizatora w ilości wystarczającej na to, by reakcje uwodorniania przeważały nad reakcjami odwodorniania. Stwierdzono, że ciśnienie wodoru 217 kG/cm² należy uznać za progowe dla powstrzymania nadmiernych reakcji odwodorniania.

Na przykład, gdy ciśnienie wodoru w etapie reakcji katalitycznej wynosi 210 kG/cm², stwierdzono, że koksovanie zachodzi w dostatecznie dużym stopniu na to, by cykl życia katalizatora skrócony został do jedynie około 7 dni. Dla odmiany zwiększając ciśnienie wodoru do 280 kG/cm² przedłuża się cykl życia katalizatora do kilku miesięcy. Podanemu ciśnieniu wodoru w strefie reakcji katalitycznej towarzyszy prędkość obiegu wodoru wynosząca na ogół od 18 do 180, korzystnie od 36 do 144 normalnych m³ na 100 litrów. Prędkość objętościowa cieczy w strefie reakcji katalitycznej wynosić może zazwyczaj od 0,5 do 10, korzystnie od 2 do 6 jednostek wagowych oleju na 1 godzinę i na 1 jednostkę wagową katalizatora.

Warunki sprzyjające przewadze reakcji uwodorniania nad reakcjami odwodorniania w strefie reakcji katalitycznej dodatkowo przyczyniają się do wzrostu wydajności ciekłego produktu, gdyż powstają dzięki nim z dużą wydajnością substancje będące donorami wodoru, o temperaturach wrzenia odpowiadających zakresowi temperatur wrzenia rozpuszczalnika. Substancje te zawracają się do obiegu. Ponieważ solwatacja surowca węglowego zachodzi pod wpływem związków aromatycznych, będących donorami wodoru, wprowadzenie do obiegu znacznej ilości takich substancji sprzyja reakcjom solwatacji węgla w strefie podgrzewania i rozpuszczania, dzięki czemu zmniejsza się ilość nierozpuszczalnych produktów węglowych.

Ponieważ wysokowydajne katalityczne wytwarzanie częściowo nasyconych związków aromatycznych jest ważne, miarą efektywności działania strefy reakcji katalitycznej jest ilość wodoru zużyta w tej strefie. Aby w strefie reakcji katalitycznej uwodornienie zaszło w dostatecznym stopniu, aktywność katalizatora musi być wystarczająco wysoka na to, by chemiczne zużycie wodoru na 1 tonę surowego węgla zasilającego wynosiło co najmniej 112 m³, korzystnie by chemiczne zużycie wodoru na 1 tonę surowego węgla zasilającego wynosiło co najmniej około 280 m³. Przy takim poziomie zużycia wodoru powstaje znaczna ilość, będącego donorem wodoru, wysokojakościowego rozpuszczalnika, który skierowany do obiegu powoduje, że wydajność powstawania ciekłego produktu jest wysoka. Tak wysoki poziom zużycia wodoru w strefie reakcji katalitycznej świadczy o ograniczonej zdolności zachodzenia reakcji uwodorniania w strefie rozpuszczania, w której nie zachodzi reakcja katalityczna. Co więcej, ten wysoki poziom wskazuje na fakt, że dezaktywacja katalizatora spowodowana koksovaniem jest minimalna i że w etapie reakcji katalitycznej nie istnieje ograniczenie przenoszenia masy wodoru. Gdyby w układzie istniało ograniczenie przenoszenia masy wodoru, tak jak ma to miejsce w przypadku gdy lepkość cieczy jest zbyt wysoka lub ciśnienie wodoru zbyt niskie, wódór nie docierałby do złóż katalizatora z dostateczną prędkością na to, by zapobiec reakcjom odwodorniania. Wynikiem tego byłoby nadmierne zakoksovanie złóż katalizatora i niskie zużycie wodoru.

Podane powyżej podwyższone poziomy zużycia

wodoru w strefie reakcji katalitycznej możliwe są dzięki korzystnemu działaniu ostrzejszego reżimu pracy w strefie rozpuszczania w stosunku do reżimu pracy w strefie reakcji katalitycznej. W próbach przeprowadzanych bez zastosowania takiego ostrego reżimu pracy w strefie rozpuszczania, dezaktywacja katalizatora zachodziła tak gwałtownie, że użycie podwyższonych poziomów zużycia wodoru możliwe było przez okres około tygodnia od załadowania świeżego katalizatora. Gdy reżim pracy w strefie rozpuszczania był ostry, czas życia katalizatora wynosił kilka miesięcy. W tablicy I przedstawiono wyniki prób przeprowadzonych dla zilustrowania działania podwyższonej temperatury w aparacie do rozpuszczania, nawet w przypadku braku strefy reakcji katalitycznej za tym aparatem. W próbach tych zawieszinę pyłu węgla Big Horn i oleju antracenowego przepuszczano przez rurową strefę podgrzewacza i połączoną z nią szeregowo strefą rozpuszczania. Niektóre pionowe sekcje strefy rozpuszczania wypełnione były obojętnymi ciałami stałymi, zawartymi między porowatymi przegrodami, jak to opisano w patencie Stanów Zjednoczonych Am. nr 3 957 619. Do strefy rozpuszczania nie dodawano z zewnątrz żadnego katalizatora. Do strefy podgrzewania dostarczano ciepło, podczas gdy strefa rozpuszczania pracowała adiabatycznie. Między strefą podgrzewania i rozpuszczania nie wprowadzano dodatkowego ciepła. Podwyższone temperatury w strefie rozpuszczania były wynikiem zachodzących w niej egzotermicznych reakcji hydrokrakowania.

Węgiel Big Horn miał następujący skład:

Węgiel zasilający /pozbawiony wilgoci/

Węgiel	70,86% wag.
Wodór	5,26% wag.
Azot	1,26% wag.
Tlen	19,00% wag.
Siarka	0,56% wag.
Metale	3,06% wag.
Popiół	6,51% wag.
Siarka	0,32% wag.
Tlen	3,13% wag.
Metale	3,06% wag.
Wilgoć	21,00% wag.

Podczas prób otrzymano następujące dane:

Tablica I

Czas przebiegu procesu /dni/	3,88	5,00	11,38
Ilość węgla MAF */ w zawieszinie			
% wagowe	29,53	29,53	29,53
Prędkość zasilania węglem MAF g/godzinę	1225,71	1101,42	1035,20
Temperatura na wyjściu z podgrzewacza °C	378	379	387
Temperatura w aparacie do rozpuszczania, °C	399	413	427

Ciśnienie całkowite, kG/cm ²	287	287	287
Ciśnienie cząsteczkowe H ₂ , kG/cm ²	265	269	268
Ilość nieprzekonwertowanego węgla w przeliczeniu na węgiel, MAF, % wagowe	32,48	24,67	12,20
Chemiczne zużycie H ₂ , dcm ³ /kg węgla MAF	341,96	468,42	749,10
Konwersja w przeliczeniu na węgiel MAF, % wagowe	67,52	75,36	87,60
Solwatacja			
Hydrokrakowanie /frakcja węgla MAF przekonwertowanego na produkt o temperaturze wrzenia poniżej 415°C/	17,31	31,65	54,43
Odazotowanie, % wagowe	4,78	6,31	21,32
Ubytek tlenu, % wagowe	42,98	47,89	51,53

* MAF oznacza węgiel bez wilgoci i popiołu.

Z danych przedstawionych w tablicy I wynika, że temperatury w aparacie do rozpuszczania podwyższano stopniowo od 399° do 413° i 427°C w ten sposób, że różnica temperatur pomiędzy podgrzewaczem i aparatem do rozpuszczania zwiększała się odpowiednio od 20° do 33° i 39°C. Ilość rozpuszczanego węgla MAF zwiększała się odpowiednio od 67,52 do 75,36 i 87,60% wagowych, a ilość frakcji węgla MAF przekonwertowanego na produkt o temperaturze wrzenia poniżej 415°C rosła odpowiednio od 17,31 do 31,65 i 54,33% wagowych. Wyniki te wskazują na fakt, że na skutek autogenicznego wzrostu różnicy temperatur między etapem podgrzewania i rozpuszczania, ilość i jakość produktu otrzymywanego w procesie wzrastają w znacznym stopniu. Ze wzrostem temperatury rozpuszczania i różnicy temperatur między etapami wiąże się nie tylko korzystny wzrost ilości i jakości produktu, ale także możliwość, że proces stać się może bardziej samowystarczalny pod względem pokrywania zapotrzebowania na ciepło. Dzieje się tak dzięki temu, że z aparatu do rozpuszczania przenosi się do podgrzewacza autogenicznie powstałe ciepło o wyczuwalnie wzrastającym poziomie temperaturowym. Jednym ze sposobów przenoszenia tego ciepła jest wymiana ciepła między strumieniem opuszczającym aparat do rozpuszczania i strumieniem surowca wpływającym do podgrzewacza. Godnym uwagi aspektem prób jest fakt, iż wzrost temperatury w aparacie do rozpuszczania uzyskiwano bez wprowadzania dodatkowego ciepła między strefą podgrzewania i strefą rozpuszczania.

Zastosowanie w niniejszym wynalazku strefy reakcji katalitycznej usytuowanej za strefą rozpuszczania ilustrują dane uzyskane w próbach 1—5, przedstawione w tablicy II. Strefę reakcji katalitycznej stosowano we wszystkich pięciu próbach. Próba 1 obejmowała jedynie etap podgrzewania i etap reakcji katalitycznej w stałych złożach katalizatora, przy czym między tymi etapami nie stosowano żadnego etapu polegającego na filtrowaniu lub innym sposobie oddzielania ciał stałych, jak również żadnego etapu rozpuszczania. W próbach 2, 3 i 4 stosowano etap rozpuszczania bez odprowadzania gazów z aparatu do rozpuszczania, przy czym między etapem rozpuszczania i etapem reakcji katalitycznej w stałych złożach katalizatora stosowano oziębianie strumieniem zawie-

nych porowatymi przegrodami, tworzących naprzemienny układ z pionowymi strefami nie zawierającymi katalizatora.

Z wyników próby 1 przedstawionych w tablicy II wynika, że gdy nie stosuje się etapu rozpuszczania 29,73% węgla MAF nie ulega rozpuszczaniu i tylko 11,03% tego węgla ulega reakcji hydrokrakowania na produkt o temperaturze wrzenia poniżej 415°C. Zużycie wodoru w przeliczeniu na wagę węgla MAF wynosi jedynie 3,12% wagowych.

Z wyników prób 2, 3 i 4 przedstawionych w tablicy II, wynika, że zastosowanie aparatu do rozpuszczania podnosi wydajność produktów frakcji C₁—C₅ i benzyny, zmniejszając ilość oleju o temperaturze wrzenia powyżej 415°C. Ilość nie-

Tablica II

	Próba 1	Próba 2	Próba 3	Próba 4	Próba 5
Podgrzewacz, °C	—	382	—	421	421
Temperatura w aparacie do rozpuszczania, °C	nie stosowano aparatu	456	456	482	483
Reaktor /strefa katalityczna/, °C	388	388	412	387	389
Wagowa godzinowa prędkość objętościowa w reaktorze, /kg węgla MAF/godzinę/kg katalizatora/		1,29	1,28	1,34	1,27
Wagowa godzinowa prędkość objętościowa w aparacie do rozpuszczania, /kg węgla ARC/godzinę/litr/		1,05	1,04	1,22	1,16
Wydajności, % wagowe w przeliczeniu na węgiel MAF:					
Zużycie H ₂	—3,12	—4,9	—5,9	—6,1	—4,6
C ₁ —C ₅	1,13	11,8	13,9	18,8	14,0
C ₆ —200°C	4,14	18,1	20,7	22,4	20,0
200°—415°C		9,1	16,2	4,1	10,8
415°C+	59,24	28,5	22,5	36,0	39,3
Węgiel nieprzekonwertowany	29,73	14,5	10,8	5,7	6,4
H ₂ S	0,23	0,5	0,3	0,3	0,2
CO, CO ₂	2,34	10,8	12,2	5,4	4,8
H ₂ O	5,95	11,6	9,3	13,4	9,1
Solwatacja	—	85,5	89,2	94,3	93,6
Konwersja /frakcja węgla MAF przekonwertowanego na substancje o temperaturze wrzenia poniżej 415°C	11,03	57,0	66,7	53,3	54,3
Rozpuszczalnik obiegowy 232°—412°C, produkt szczytowy z kolumny próżniowej, % zapotrzebowania w procesie	—	—	96,8	92,6	98,9

MAF — oznacza węgiel bez wilgoci i popiołu, ARC — oznacza węgiel jaki otrzymano

rającym 95% wodoru. Przed etapem reakcji katalitycznej nie stosowano etapu usuwania części stałych. W próbie 5 odprowadzano z aparatu do rozpuszczania strumień gazów zawierający od 85 do 90% wodoru. We wszystkich próbach temperatura w podgrzewaczu wynosiła poniżej 427°C, konkretnie 382°—421°C. Rozpuszczalnikiem był produkt szczytowy z kolumny próżniowej otrzymywany w poprzednich cyklach upłynniania węgla. W etapie reakcji katalitycznej stosowano jako katalizator uwodornienia katalizator niklowo-kobaltowo-molibdenowy osadzony na tlenku glinu. Katalizator ten znajdował się w pionowych strefach ograniczo-

rozpuszczanego węgla zmniejsza się od 29,73% do 14,5% lub mniej. Te zwiększone wydajności łączą się jednak ze wzrostem zużycia wodoru. Ponadto wydajność oleju ciężkiego zmniejsza się tak gwałtownie, że w procesie nie powstaje dostateczna ilość rozpuszczalnika obiegowego na pokrycie pełnego zapotrzebowania. Rezultaty prób 2, 3 i 4 wskazują na fakt, że wraz ze wzrostem temperatury rozpuszczania zmniejsza się ilość nieprzekonwertowanego węgla kosztem znacznego wzrostu zużycia wodoru.

Dane z próby 5 przedstawione w tablicy II uzyskano stosując odprowadzanie gazów z aparatu do

rozpuszczania, przy temperaturze etapu rozpuszczania prawie identycznej jak w próbie 4. Zarówno w próbie 4, jak i w próbie 5 prędkość zasilania wodorem podgrzewacza wynosiła 2,8 m³/godzinę, podczas gdy prędkość zasilania wodorem aparatu do rozpuszczania była większa w próbie 5 i wynosiła 5,6–7 m³/godzinę. Zwiększenie tej prędkości miało na celu uzupełnienie strat wodoru poniesionych podczas odprowadzania gazów. Odprowadzanie gazów z aparatu do rozpuszczania zmniejszyło zużycie wodoru z 6,1 na 4,6%, bez znaczącej zmiany w ilości rozpuszczonego węgla. Próba 5 wykazała, że odprowadzanie gazów z aparatu do rozpuszczania powoduje otrzymywanie mniejszej ilości produktów lekkich, to jest frakcji C₁–C₅ i lekkiego oleju gazowego, przy wyższej wydajności oleju ciężkiego. Wyższa wydajność oleju ciężkiego wpływa korzystnie na zwiększenie ilości rozpuszczalnika obiegowego, w wyniku czego pokrycie zapotrzebowania na ten rozpuszczalnik w procesie wzrasta z 92,6% do 98,9%.

Gazy odprowadzane w próbie 5 zawierają substancje kwasowe, takie jak tlenek węgla i dwutlenek węgla. Substancje kwasowe mogą indukować reakcje krakowania w obecności katalizatora uwodornienia. Przyczyną zmniejszenia zużycia wodoru w próbie 5 może być usuwanie kwasowych gazów z procesu drogą ich odprowadzania przed rozpoczęciem etapu reakcji katalitycznej. Strumień odprowadzanych gazów zawiera węglowodory o końcowej temperaturze wrzenia około 232°C oraz około 75% do 90% tlenku i dwutlenku węgla powstających w procesie i obecnych w aparacie do rozpuszczania, a także zasadniczo całą wodę obecną w surowcu węglowym. Ponieważ tlenek węgla stanowi truciznę, katalizatora, to w celu ochrony katalizatora uwodornienia, jeśli strumień wpływający do strefy reakcji katalitycznej zawiera powyżej 100 lub 500 wagowych części na milion tlenku węgla, odprowadzanie gazów musi zmniejszyć zawartość tlenku węgla poniżej podanych poziomów. Usunięcie wymienionych substancji i zastąpienie ich oziębiającym strumieniem o wyższym stężeniu wodoru niż stężenie wodoru w odprowadzanym strumieniu gazów prowadzi do zwiększenia cząstkowego ciśnienia wodoru w etapie reakcji katalitycznej.

Inna korzyść płynąca z odprowadzania gazów wiązać się może z faktem, że strumień tych gazów zawiera węglowodory o niskich temperaturach wrzenia. Odprowadzanymi węglowodorami niskorzącymi są raczej związki nasycone, podczas gdy nie odprowadzane węglowodory o wyższych temperaturach wrzenia są raczej związkami aromatycznymi. Dolnymi ciekłymi produktami węglowymi o temperaturach wrzenia powyżej 541°C są głównie asfalteny, dla rozpuszczenia których wymagane jest medium o wysoce aromatycznym charakterze i selektywne odprowadzanie związków nasyconych prowadzi do uzyskania nadającej się do rozpuszczania asfaltenów cieczy. Zapobiega to osadzaniu się asfaltenów w aparacie lub na katalizatorze w następnym etapie. W tablicy III przedstawiono zawartość /w % wagowych/ związków nasyconych, olefin, związków aromatycznych i ży-

wic w różnych frakcjach z destylacji ciekłego produktu otrzymanego z węgla. Illinois. Dla sprecyzowania terminu „żywice” użytego w tablicy III podajemy, iż zarówno żywice, jak i asfalteny obecne są w pozostałości po ekstrakcji n-propanem, przy czym jednak żywice zawarte w tej pozostałości rozpuszczają się w n-pentanie, a asfalteny są w nim nierozpuszczalne.

Tablica III

Zakres temperatur wrzenia frakcji, °C	Związki nasycone	Olefiny	Związki aromatyczne	Żywice
początek wrzenia				
—174	68,0	5,5	26,5	—
174—203	32,0	2,5	65,5	—
203—229	20,0	1,5	78,5	—
229—247	5,5	1,0	93,5	—
247—263	3,0	1,0	96,0	—
324—341	2,5	—	90,9	6,6
341—350	4,0	—	85,0	10,7
350—364	5,0	—	83,0	12,0
364—374	4,9	—	85,1	10,0
374—391	5,8	—	82,7	11,5
391—411	9,4	—	75,5	14,2
411—490	9,2	—	68,8	21,0
490—541	2,0	—	63,0	34,8
541+	UWAGA			

UWAGA — Produkty po destylacji zawierające 0,1% związków nasyconych i związków aromatycznych, 0,3% żywic, 60,6% asfaltenów i 38,9% związków nierozpuszczalnych w benzenie.

Na podstawie danych przedstawionych w tablicy III stwierdzić można iż zawartość asfaltenów w produktach po destylacji jest wysoka. Z tablicy III jasno wynika, iż usunięcie względnie niskowrzących węglowodorów przez ich odprowadzenie z ciekłego produktu węglowego prowadzi do uzyskania roztworu o wzrastającym stężeniu związków aromatycznych, a zatem o wzrastającej zdolności stabilizowania lub tworzenia jednej fazy, z asfaltenami i pozostałości po destylacji.

Czas przebywania w aparacie do rozpuszczania jest wystarczająco długi na to, by w aparacie tym osadziły się substancje stałe. W miarę potrzeby, drogą oddzielnego usuwania strumienia cieczy znad osadu i strumienia osiadłych substancji stałych osiągnąć można kontrolowane narastanie warstw substancji stałych w aparacie do rozpuszczania. Powstałe z węgla popiołowe substancje stałe zawierają związki stanowiące katalizatory uwodorniania, np. FeS. Związki te mają korzystny wpływ na przebieg procesu. Zjawisko katalitycznego działania powstałych z węgla popiołowych substancji stałych wywieranego w strefie rozpuszczania opi-

sano w patencie Stanów Zjednoczonych A.P. nr 3 884 796 podanym tu jako referencja. Tak więc w strefie rozpuszczania może mieć miejsce kontrolowane zjawisko katalizowania reakcji uwodornienia, mimo iż do strefy tej nie wprowadza się z zewnątrz katalizatora.

Nawarstwianie się katalizujących substancji stałych w strefie rozpuszczania można regulować poprzez kontrolowane usuwanie zawierającego popiół szlamu z dna aparatu do rozpuszczania poniżej przewodu, którym z tego aparatu wypływa ciecz. W strumieniu tym znajdować się może ponad około 30 lub nawet 50% wagowych zawierających popiół substancji stałych. Strumień ten przeprowadzać można bezpośrednio do generatora gazów dla poddania obecnych w strumieniu węglowodorów konwersji na tlenek węgla i wodór. W miarę potrzeby strumień przepuścić można przez hydrocyklon dla częściowego odzyskania bezpopiołowych ciekłych produktów węglowych, które zawraca się następnie do aparatu do rozpuszczania.

Schemat procesu według niniejszego wynalazku przedstawiono na rysunku. Jak pokazano na rysunku, zawieszę pyłu surowca węglowego, rozpuszczalnika obiegowego i rozpuszczalnika uzupełniającego miesza się w przewodzie 10 z wodorem doprowadzanym przewodem 12, po czym zawiesina ta płynie bez mieszania powrotnego węzownią 14 wewnątrz pieca podgrzewającego 16. Czas przebywania w tym piecu wynosi od 2 do 20 minut. Piec 16 ogrzewa się płomieniem z dyszy 17 palnika olejowego. Temperatura strumienia opuszczającego podgrzewacz 16 przewodem 18 wynosi od około 377°—427°C. Strumień ten wpływa do wysokotemperaturowej strefy rozpuszczania 20, w której utrzymuje się temperaturę 399°—482°C. Czas przebywania w aparacie do rozpuszczania 20 wynosi od około 5 do 60 minut. Stosunkowo bogatą w popiół zawieszinę usuwa się z aparatu do rozpuszczania 20 przeprowadzając ją przewodem 24 do hydrocyklonu 26. Z hydrocyklonu zawierającego popiół substancje stałe usuwa się przewodem 28, podczas gdy ciecz zawraca się do aparatu do rozpuszczania przewodem 30.

W miarę potrzeby temperaturę w aparacie do rozpuszczania 20 kontrolować można wtryskując przewodem 22 do przewodu 30 gorący lub zimny wodór. Gorący strumień opuszczający aparat do rozpuszczania w temperaturze 399°—482°C płynie stojakiem 48 i przewodem 32, przy czym chłodzi się go czy też oziębia za pomocą odpowiednich dowolnych metod, np. wtryskując zimny wodór doprowadzany przewodem 34. Niezależne usuwanie popiołu /przewodem 28/ i cieczy /przewodem 32/ z aparatu do rozpuszczania pozwala, w miarę potrzeby, na pewne gromadzenie popiołu w tym aparacie. Takie gromadzenie jest korzystne, gdyż popiół zawiera składniki katalizujące uwodornianie, np. FeS. Ochłodzony strumień z aparatu do rozpuszczania, mający temperaturę 371°—427°C wpływa przewodem 36 do reaktora kontaktowego 38, zawierającego stałe złoża katalizatora uwodorniania. Katalizator uwodorniania zawiera metale z VI i VIII grupy osadzone na niekrakującym nośniku. Ciecz zawierająca cząsteczki częściowo nasy-

conych związków aromatycznych opuszcza reaktor 38 przewodem 40, po czym przeprowadza się ją przez oddzielacz gazów 42. Przewód 54 odprowadzający gazy i wyposażony w co najmniej częściowo otwarty zawór 52 biegnie od szczytu aparatu do rozpuszczania do przewodu 40, którym odprowadzany jest strumień opuszczający reaktor. Gazy zawierające wodór usuwa się z oddzielacza gazów 42 przewodem 44 w celu poddania ich oczyszczaniu, kompresji i zawrócenia do przewodu 12. Ciecz w przewodzie 46 zawiera zarówno produkt otrzymany w procesie, jak i rozpuszczalnik przeznaczony do zawrócenia do przewodu 10.

Jak to pokazano na rysunku, ciecz usuwa się z aparatu do rozpuszczania 20 stojakiem 48, którego wejście usytuowane jest poniżej poziomu cieczy 50 w aparacie, a powyżej strefy osiadania substancji stałych na dnie tego aparatu. W przeciągu wydłużonego czasu przebywania w aparacie do rozpuszczania stosunkowo bogata w substancje stałe zawiesina, którą usuwa się przewodem 24 oddziela się osiadając od stosunkowo ubogiej w substancje stałe cieczy usuwanej stojakiem 48. Poziom cieczy 50 można podnosić lub obniżać otwierając odpowiednio zawór 52 na przewodzie 54 odprowadzającym gazy. Przewodem 54 odprowadzającym gazy z aparatu do rozpuszczania doprowadzane jest do przewodu 40 odprowadzającego strumień opuszczający reaktor około 70 do 95% objętościowych lub więcej gazowej mieszaniny wodoru i lekkich węglowodorów /w tym również węglowodorów o temperaturach wrzenia poniżej 232°C/. Jak wynika z danych przedstawionych uprzednio, zastosowanie przewodu 54 odprowadzającego gazy prowadzi do znacznych oszczędności wodoru bez znaczącej zmiany w ilości rozpuszczanego węgla.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób upłynniania węgla pod ciśnieniem wodoru powyżej 217 KG/cm², **znamienny tym**, że przepuszcza się zawieszę surowca węglowego w rozpuszczalniku oraz wodór przez rurową strefę podgrzewania dla ogrzania tej zawiesziny do maksymalnej temperatury wynoszącej od 377 do poniżej 427°C przeprowadza się strumień zawiesziny opuszczający strefę podgrzewania do strefy rozpuszczania, w której utrzymuje się temperaturę o co najmniej 5,5°C wyższą od maksymalnej temperatury w strefie podgrzewania i wynoszącą 399—482°C, przy czym stosuje się czas przebywania w strefie rozpuszczania dłuższy niż w strefie podgrzewania i odprowadza się strumień gazowy zawierający wodór i niskowrzące węglowodory ze strefy rozpuszczania, a oddzielnie odprowadza się strumień cieczy ze strefy rozpuszczania i przepuszcza się go przez strefę uwodorniania katalitycznego, w której utrzymuje się temperaturę 371—441°C, przy czym stosuje się temperaturę niższą od temperatury w strefie rozpuszczania i/lub czas przebywania w strefie uwodorniania katalitycznego krótszy niż w strefie rozpuszczania.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się ciśnienie wodoru powyżej 245 KG/cm².

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że odprowadza się strumień opuszczający strefę uwodorniania katalitycznego i wydziela się z tego strumienia frakcję o temperaturze wrzenia odpowiadającej temperaturze wrzenia rozpuszczalnika oraz zawraca się tą frakcją do strefy podgrzewania.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że strumień opuszczający strefę rozpuszczania oziębia się wodorem przed wprowadzeniem tego strumienia do strefy uwodorniania katalitycznego.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces prowadzi się przy chemicznym zużyciu wodoru w strefie uwodorniania katalitycznego co najmniej 112 m^3 na tonę surowca węglowego.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że odprowadza się strumień gazowy zawierający węglowodory o temperaturze wrzenia do 232°C .

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że

stosunkowo bogatą w popiół zawiesinę usuwa się oddzielnie ze strefy rozpuszczania.

8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że utrzymuje się temperaturę w strefie rozpuszczania o co najmniej $27,8^\circ\text{C}$ wyższą od temperatury w strefie podgrzewania.

9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że utrzymuje się temperaturę w strefie rozpuszczania o co najmniej $55,5^\circ\text{C}$ wyższą od temperatury w strefie podgrzewania.

10. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się czas przebywania w strefie podgrzewania 2—20 minut.

11. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się czas przebywania w strefie rozpuszczania 5—60 minut.

12. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w strefie rozpuszczania utrzymuje się temperaturę $427\text{—}482^\circ\text{C}$.

