

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATEMTOUY
PRL

OPIS PATENTOWY 98165

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 17.03.76 (P. 188063)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 14.02.77

Opis patentowy opublikowano: 29.11.1980

MKP C10g 1/06

Int. Cl.². C10G 1/06

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Bronisław Małeckı, Maria Ihnatowicz, Emanuel Rusin,
Bernard Pietrzok, Stanisław Pawlak, Ryszard Górski
Jerzy Świądrowski, Wojciech Wasielewski

Uprawniony z patentu : Główny Instytut Górnictwa,
Katowice (Polska)

Sposób otrzymywania paliw i surowców nieenergetycznych z węgla

Przedmiotem wynalazku jest kompleksowy sposób otrzymywania płynnych, stałych i gazowych paliw oraz surowców nieenergetycznych z węgla, poprzez etapy rozpuszczalnikowej ekstrakcji węgla, separacji części stałych z surowego ekstraktu przez odwirowanie oraz uwodornienia oczyszczonego ekstraktu. Sposobem tym otrzymuje się frakcje olejowe o charakterze płynnych paliw niskosiarkowych i produktów chemicznych, półkoks stosowany jako paliwo bezdymne oraz produkty gazowe, które mogą być wykorzystane do produkcji wodoru lub gazu opałowego.

Opracowanie ekonomicznie uzasadnionego sposobu przemiany węgla na paliwa płynne i surowce chemiczne, jest uzależnione od spełnienia szeregu warunków. Sposób ten powinien zapewniać uzyskanie odpowiedniej ilości wysokojakościowych ciekłych produktów i pełne wykorzystanie wszystkich produktów ubocznych, a ponadto dla zapewnienia ciągłości pracy i opłacalności produkcji powinien składać się z opanowanych pod względem mechanicznym i technologicznym etapów.

Znane dotychczas sposoby przemiany węgla na paliwa płynne okazały się niezadawalające między innymi również na skutek trudności konstrukcyjnych w poszczególnych węzłach, urządzeniach lub aparatach instalacji, które są spowodowane koniecznością stosowania ostrych parametrów (ciśnienia i temperatury) oraz operowania mediami stanowiącymi zawiesiny ciała stałego w cieczy lub cieczy o wysokich temperaturach krzepnięcia i dużych lepkościach.

Wieloletnie badania nad technologią konwersji węgla do paliw płynnych doprowadziły między innymi do opracowania sposobu, którego założenia są oparte na wykorzystaniu zjawiska depolimeryzacji węgla i przejścia w stan ciekły w wyniku jego ekstrakcji rozpuszczalnikami, w warunkach podwyższonego ciśnienia i temperatury oraz uwodornienia otrzymanych ekstraktów węglowych. Węgiel poddany ciśnieniowej ekstrakcji rozpuszczalnikiem wodorodonorowym, na przykład uwodornionym olejem antracenyowym lub olejami wytworzonymi w procesie, ulega depolimeryzacji i częściowemu uwodornieniu z wytworzeniem niżej cząsteczkowych substancji (gazów, olejów i ekstraktu). Ekstrakt węglowy poddany procesowi uwodornienia ulega dalszej głębokiej konwersji na niskowrzące produkty ciekłe, w których w znacznej mierze następuje wzrost zawartości wodoru i zmiana składu chemicznego w kierunku zwiększenia udziału związków o charakterze nasyconym – parafinowych i naftenowych.

Rzeczony opisany sposobu otrzymywania syntetycznych paliw płynnych z węgla sięga roku 1934, w którym A.Pott i H.Broche opatentowali sposób ekstrakcji rozpuszczalnikowej węgla. Od tego czasu w szeregu rozwiązaniach, zwłaszcza amerykańskich, podawano różne odmiany sposobu otrzymywania paliw płynnych z węgla przez ekstrakcję rozpuszczalnikową, zwaną również upłynnianiem węgla oraz uwodornienie ekstraktów węglowych. Do podstawowych trudności opanowania tych sposobów otrzymywania paliw płynnych, w skali umożliwiającej produkcję przemysłową, należy separacja części nierozpuszczalnych i popiołu z surowego ekstraktu węglowego oraz pełny odzysk rozpuszczalnika o odpowiednich własnościach zapewniających wysoką i stabilną wydajność ekstraktu. Rozwiązanie wymienionych trudności mogło by zapewnić ciągłość procesu i uzyskanie korzystnych wskaźników ekonomicznych.

Znany jest sposób otrzymywania paliw płynnych z węgla metodą ekstrakcji rozpuszczalnikowej i uwodornienia ekstraktu pod nazwą Consol (Consol Synthetic Fuel), w którym rozdrobniony i wysuszony węgiel jest mieszany z olejem rozpuszczalnikowym w stosunku od 1 : 1 do 1 : 3 i poddawany ekstrakcji rozpuszczalnikowej w temperaturze 390°C i pod ciśnieniem około 2,8 MPa. Wydajność ekstraktu wynosi około 50–70% w przeliczeniu na substancję organiczną węgla. Ekstrakt surowy jest oczyszczany od nieprzereagowanej części węgla i substancji mineralnej w hydrocyklonach lub filtrach ciśnieniowych. Z roztworu ekstraktu o zawartości do 1% popiołu oddestylowuje się pod próżnią rozpuszczalnik, natomiast podgęszczony ekstrakt poddaje się ewentualnie odpopieleniu roztworem kwasu solnego pod ciśnieniem 11,2 MPa i w temperaturze około 300°C. Ciężki produkt z hydrocyklonów, o zawartości około 40% ciał stałych, poddaje się karbonizacji w temperaturze do 510°C, w wyniku której otrzymuje się półkoks, gaz, wodę i smołę wytłewną, zwracaną do strumienia ekstraktu przed separacją.

Uwodornienie ekstraktu podgęszczonego prowadzi się w układzie reaktorów z wrzącym złożem katalizatora utrzymywanym przez cyrkulację produktu ciekłego w temperaturze 410–455°C i pod ciśnieniem około 30,0 MPa. Ciekły produkt uwodornienia jest destylowany, część destylatu stanowi jeden ze strumieni rozpuszczalnika powrotnego, pozostała część jest produktem finalnym tak zwaną ropą węglową (ropą syntetyczną), poddawany obróbce końcowej metodami destrukcyjno-uwodorniającymi, analogicznymi do stosowanych w przemyśle rafineryjnym. Wodór do uwodornienia ekstraktu uzyskuje się z przeróbki gazów procesowych oraz metodą półspalania ciężkiej pozostałości po uwodornieniu ekstraktu.

Podstawową trudnością występującą w czasie prób w skali pilotowej jest dobór metody separacji części stałych z surowego ekstraktu. Próby filtracji surowego ekstraktu nie powiodły się na skutek trudności mechanicznych, a zastosowanie hydrocyklonów poprawia ciągłość ruchu instalacji, jednak powoduje wzrost zawartości popiołu w filtracie. Otrzymanie ekstraktu o niskiej zawartości popiołu umożliwia separacja nieprzereagowanych części węgla z ekstraktu surowego poprzez jego odwirowanie w wirówce sedymentacyjnej.

Celem wynalazku jest rozwiązanie powyższych trudności przez opracowanie sposobu ciągłego otrzymywania z węgla paliw płynnych i surowców nieenergetycznych, z wykorzystaniem separacji części stałych z surowego ekstraktu poprzez odwirowanie oraz umożliwienie zamknięcia bilansu rozpuszczalnika poprzez uzupełnienie jego ilości odpowiednimi frakcjami uwodornionego oleju z wytłewania pozostałości po wirowaniu. Cel ten został osiągnięty dzięki zastosowaniu sposobu według wynalazku. Istota wynalazku polega na tym, że olej z wytłewania stałej powierzchni z procesu wirowania poddaje się uwodornieniu i destylacji, a następnie frakcję średnią zwraca się jako jeden ze strumieni powrotnego rozpuszczalnika do ekstrakcji węgla, natomiast podgęszczony roztwór ekstraktu uwodornia się w dwóch stopniach z zastosowaniem dwóch różnych katalizatorów.

Uwodornienie oleju z wytłewania stałej pozostałości z procesu wirowania prowadzi się na stałym złożu katalizatora kobaltowo-molibdenowego lub niklowo-molibdenowego w temperaturze 400–440°C i pod ciśnieniem 20,0–25,0 MPa. Uzyskany ciekły produkt destyluje się na frakcję poniżej 200°C, frakcję 200–380°C zwracaną do obiegu jako rozpuszczalnik oraz frakcję powyżej 380°C, która jest poddawana dalszemu uwodornieniu wspólnie z podgęszczonym filtratem z procesu wirowania. Uwodornienie tego podgęszczonego roztworu wraz z frakcją wrzącą prowadzi się w złożu stałym kobaltowo-molibdenowym lub niklowo-molibdenowym w temperaturze 400–450°C i pod ciśnieniem 25,0–30,0 MPa. Uzyskany produkt destyluje się na frakcję do 200°C, frakcję 200–380°C i frakcję powyżej 380°C. Jedną część frakcji 200–380°C zwraca się do obiegu jako jeden ze strumieni rozpuszczalnika, a drugą część tej frakcji poddaje się głębokiemu uwodornieniu, dearmomatyzacji, na stałym złożu katalizatora niklowego lub wolframowego w temperaturze 200–400°C i pod ciśnieniem 15,0–25,0 MPa. Pozostałość powyżej 380°C z destylacji produktu uzyskanego po pierwszym stopniu uwodornienia zwraca się do tego pierwszego stopnia uwodornienia.

Zastosowanie sposobu otrzymywania paliw i surowców nieenergetycznych z węgla według wynalazku pozwala na uzyskanie frakcji wrzącej do 200°C, która po oddzieleniu wody stanowi produkt finalny, produktu ciekłego o wysokiej zawartości wodoru wrzącego w zakresie temperatur 200–380°C, produktu ciężkiego wrzącego w temperaturze powyżej 380°C, półkoks i gazów reakcyjnych, które po oczyszczeniu stanowią źródło wodoru procesowego lub są wykorzystywane jako gaz opałowy.

Przedmiot wynalazku zostanie dokładnie przedstawiony w przykładzie zastosowania poniżej.

100 kg zmielonego węgla o następującej charakterystyce

Własność	Wartość % wagowych	
Wilgoć	W^a	4,35
Popiół	A^a	6,42
Części lotne	V^{daf}	40,39
Analiza elementarna		
Węgiel	C^{daf}	79,55
Wodór	H^{daf}	5,35
Siarka	S^{daf}	1,10
Azot	N^{daf}	1,56

miesza się z 270 kg rozpuszczalnika o zawartości wodoru 8,43% wagowych i następującym zakresie wrzenia:

początek wrzenia	– 158°C
do 200°C	– 1,1% objętościowych
do 360°C	– 95,0% objętościowych

Zawiesinę poddaje się procesowi ekstrakcji w temperaturze 425°C i pod ciśnieniem 4,5 MPa, bez dodatku wodoru. Otrzymany surowy ekstrakt o zawartości części nierozpuszczalnych w krezolu 5,7% wagowych i popiołu 1,6% wagowych, poddaje się wirowaniu w wirówce sedymentacyjnej, w wyniku którego otrzymuje się roztwór ekstraktu w rozpuszczalniku (filtrat) o zawartości popiołu poniżej 0,05% oraz pozostałość. Roztwór ekstraktu o zawartości składników wrzących powyżej 400°C 17% wagowych destyluje się pod próżnią, odbierając oddzielnie frakcję wrzącą poniżej 200°C jako produkt finalny, oraz frakcję wrzącą w granicach 200–380°C o zawartości wodoru około 8% wagowych jako część oleju powrotnego (rozpuszczalnika). Pozostałość wrząca powyżej 380°C o zawartości popiołu około 0,15% wagowych stanowi surowiec do uwodornienia. Pozostałość z wirowania o zawartości około 10% wagowych popiołu podaje się wylewaniu do temperatury końcowej wewnątrz retorty 550°C. Produkty z tego etapu stanowią półkoks o zawartości popiołu 21,8% wagowych i części lotnych $V^{daf} = 16,55\%$ wagowych, gaz o zawartości około 45% objętościowych wodoru i około 40% objętościowych węglowodorów C_1-C_4 oraz olej wylewny o zawartości 7% wagowych wodoru i zakresie wrzenia:

początek	– 187°C
frakcja do 200°C	– 0,5% objętościowych
frakcja do 380°C	– 79,2% objętościowych

Półkoks stanowi produkt finalny, natomiast olej wylewny po odwodnieniu podaje się uwodornieniu w reaktorze ze stałym złożem katalizatora niklowo-molibdenowego. Ciekły produkt destyluje się uzyskując frakcję wrzącą do 200°C jako produkt końcowy, frakcję wrzącą w zakresie 200–380°C, zawracaną do strumienia rozpuszczalnika powrotnego oraz pozostałość powyżej 380°C, którą łączy się ze strumieniem ekstraktu podgęszczonego. Ekstrakt podgęszczony wraz z pozostałością do destylacji uwodornionego oleju wylewnego poddaje się przeróbce uwodorniającej na katalizatorze niklowo-molibdenowym, przy ciśnieniu 250 atn i maksymalnej temperaturze strefy reakcji od 400 do 440°C.

Uwodornienie przeprowadza się w reaktorze ze stałym złożem katalizatora, a ciekłe produkty destyluje się na frakcję wrzącą do 200°C, frakcję wrzącą w zakresie 200–360°C, której część zawraca się do strumienia rozpuszczalnika powrotnego w ilości koniecznej dla zamknięcia jego bilansu, a część pozostała stanowi surowiec dla głębokiego uwodornienia, oraz na pozostałość wrzącą powyżej 360°C. Głębokie uwodornienie (dearomatyzację) części frakcji 200–360°C na katalizatorze niklowym prowadzi się przy ciśnieniu 15,0 MPa i maksymalnej temperaturze strefy reakcji 270°C, w reaktorze ze stałym złożem katalizatora. Uzyskany ciekły hydrogenizat rozdziela się na produkty końcowe, czyli frakcję wrzącą do 200°C i frakcję wrzącą w granicach 200–360°C. Wynikiem przedstawionego sposobu według wynalazku jest uzyskanie ze 100 kg węgla surowego 43,5 kg produktów ciekłych, 28 kg półkoku oraz 22 kg produktów gazowych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania paliw i surowców nieenergetycznych z węgla, polegający na jego ekstrakcji rozpuszczalnikiem, separacji części stałych z surowego ekstraktu poprzez odwirowanie oraz uwodornieniu ekstraktu, z n a m i e n n y t y m, że olej z wytlewania stałej pozostałości z procesu wirowania poddaje się uwodornieniu i destylacji, a następnie frakcję średnią zawraca się jako jeden ze strumieni powrotnego rozpuszczalnika do ekstrakcji węgla, natomiast podgęszczony roztwór ekstraktu uwodornia się w dwóch stopniach z zastosowaniem dwóch różnych katalizatorów.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że olej z wytlewania stałej pozostałości z procesu wirowania poddaje się uwodornieniu na stałym złożu katalizatora kobaltowo-molibdenowego lub niklowo-molibdenowego w temperaturze 400–440°C i pod ciśnieniem 20,0–25,0 MPa, a uzyskany ciekły produkt destyluje się na frakcję poniżej 200°C, frakcję 200–380°C zawracana do obiegu jako rozpuszczalnik oraz frakcję powyżej 380°C, która jest poddawana dalszemu uwodornieniu wspólnie z podgęszczonym filtratem z procesu wirowania.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że podgęszczony roztwór ekstraktu wraz z frakcją wrzącą powyżej 380°C z uwodornionego oleju wytlewnego poddaje się uwodornieniu w złożu stałym lub w złożu wrzącym katalizatora kobaltowo-molibdenowego lub niklowo-molibdenowego w temperaturze 400–450° i pod ciśnieniem 25,0–30,0 MPa, a uzyskany produkt destyluje się na frakcję do 200°C, frakcję 200–380°C i frakcję powyżej 380°C, przy czym jedną część frakcji 200–380°C zawraca się do obiegu jako jeden ze strumieni rozpuszczalnika, a drugą część tej frakcji poddaje się głębokiemu uwodornieniu, dearomatyzacji, na stałym złożu katalizatora niklowego lub wolframowego w temperaturze 200–400°C i pod ciśnieniem 15,0–25,0 MPa, natomiast pozostałość powyżej 380°C z destylacji produktu uzyskanego po pierwszym stopniu uwodornienia zawraca się do tego pierwszego stopnia uwodornienia.