



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

223876
(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C 10 G 1/06

(22) Přihlášeno 12 05 79

(21) [PV 3259-79]

(32) (31) (33) Právo přednosti od 12 05 78
(905296) Spojené státy americké

(40) Zveřejněno 28 01 83

(45) Vydáno 15 04 86

(72)

Autor vynálezu SCHMID BRUCE KARL, DENVER, COLORADO (Sp. st. a.)

(73)

Majitel patentu GULF OIL CORPORATION, PITTSBURGH, PENNSYLVANIA (Sp. st. a.)

(54) Způsob kombinovaného ztekucování a zplynování uhlí

1

Vynález se týká způsobu ztekucování a oxidačního zplynování uhlí, při kterém se synergickou kombinací dosahuje zvýšené tepelné účinnosti. Uhlí pro tento způsob může zahrnovat bituminosní a subbituminosní uhlí a lignity.

Ztekucovací zóna při způsobu podle vynálezu zahrnuje endotermní předehřívací stupeň a exotermní rozpouštěcí stupeň. Teplota v rozpouštěcím stupni je vyšší než maximální teplota v předehřívacím stupni, jelikož v rozpouštěcím stupni probíhají hydrogenační a hydrokrakovací reakce. Zbylá suspenze z rozpouštěcího stupně nebo z kteréhokoliv jiného stupně procesu, obsahující kapalně rozpouštědlo a normálně pevně rozpouštěné uhlí a suspendované minerální zbytky se recirkuluje předehřívacím a rozpouštěcím stupněm. Plynne uhlovodíky a kapalně uhlovodíkový destilát se získají ze separačního systému pro produkt ze ztekucovací zóny. Část zředěné suspenze obsahující zbytky minerálních látek z rozpouštěcí zóny, která se nertecirkuluje, se zavádí do destilační věže pracující za tlaku okolí a do vakuové destilační věže. Všechny normálně tekuté a plynne materiály se odstraňují z hlavy věže a jsou tudíž v podstatě prosty minerálních látek, zatímco zbylá suspenze obsahující minerální látky v

2

koncentrované formě se odstraňuje ze dna vakuové destilační věže.

Ztekucené uhlí se zde označuje výrazem „kapalně destilát“, „ztekucené uhlí“ nebo „ztekucený kapalně produkt z uhlí“, přičemž tyto výrazy znamenají vždy ztekucené uhlí, které je kapalně při teplotě místnosti včetně provozního rozpouštědla. Koncentrovaná suspenze obsahuje všechny anorganické minerální látky a všechny nerozpouštěné organické podíly (NOL), které se zde označují jako „minerální zbytek“. Množství nerozpouštěných organických látek je vždy menší než 10 až 15 % hmotnostních do procesu zavedeného uhlí. Koncentrovaná suspenze obsahuje také produkt z uhlí o teplotě tání nad 454 °C, který je tedy pevný při teplotě místnosti, a který se zde označuje jako „normálně pevně ztekucené uhlí“.

Tato suspenze se zavádí jako celek bez jakékoliv filtrace nebo jiného oddělování pevných a kapalných podílů a bez koksování nebo jiného rozrušování suspenze do zóny parciálního oxidačního zplynování, způsobené k zavádění suspenze následně, pro konverzi na syntézní plyn, který je směsí kyslíčnicku uhelnatého a vodíku. Suspenze je jedinou uhlíkatou násadou zaváděnou do zplynovací zóny. Kyslíková jednotka je vy-

bavena tak, aby se z kyslíku zaváděného do zplynovací zóny odstranil dusík, takže produkovaný syntézní plyn je v podstatě prostý dusíku.

Část syntézního plynu se podrobuje konverzi na vodík a na kysličník uhličitý. Kysličník uhličitý spolu se sirovodíkem se pak odstraňuje v systému pro odstraňování kyselého plynu. V podstatě všech plynných produktů bohatých vodíkem takto vyrobených se používá při procesu ztekucování uhlí.

Rozhodující charakteristikou způsobu podle vynálezu je skutečnost, že se spíše vyrábí syntézní plyn, než by se převáděl na produkt bohatý vodíkem. Alespoň 60, 70 nebo 80 % molových tohoto nadbytku syntézního plynu se spoluje jakožto palivo při způsobu podle vynálezu, takže alespoň 60, 70 nebo 80 % až 100 % jeho tepelného obsahu se využívá při spalování při způsobu podle vynálezu.

Syntézní plyn, který se spaluje při způsobu podle vynálezu, se nepodrobuje methanaci nebo jakékoliv jiné reakci, při které se spotřebovává vodík, jako je produkce methanolu, před spalováním při způsobu podle vynálezu. Množství nadbytku syntézního plynu, kterého se nevyužívá jakožto paliva při způsobu podle vynálezu, je tudíž menší než 40, 30 nebo 20 % a může se podrobovat methanaci nebo se může převádět na methanol.

Methanace je běžně používaný způsob pro zvýšení výhřevné hodnoty syntézního plynu převáděním kysličníku uhelnatého na methan.

Při způsobu podle vynálezu se množství uhlovodíkových materiálů, vstupujících do zplynovací zóny, v suspenzi ze dna vakuové destilační věže řídí tak, aby bylo nejen odpovídající potřebě vodíku pro ztekucovací zónu parciální oxidací a konverzí, ale aby také bylo dostatečné pro výrobu syntézního plynu, jehož celkové spalovací teplo musí odpovídat dodání 5 až 100 % veškeré tepelné energie potřebné pro způsob podle vynálezu, přičemž jde o tepelnou energii ve formě paliva pro předehřivací stupeň, ve formě páry pro čerpadla, ve formě potřebné elektrické energie pro způsob podle vynálezu a pro podobné účely.

Vynález se tedy týká způsobu kombinovaného ztekucování a zplynování bituminózního uhlí, popřípadě subbituminózního uhlí nebo lignitu, při kterém se zavádí minerální látky obsahující bituminózní uhlí, popřípadě subbituminózní uhlí nebo lignit, vodík, recyklované rozpuštěné kapalné rozpouštědlo, recyklovaný produkt z uhlí o teplotě tání nad 454 °C a recyklovaný minerální zbytek do zóny pro ztekucování uhlí ke ztekucování uhlovodíkového materiálu k oddělení od minerálního zbytku a ke hydrokrakování uhlovodíkového materiálu za vzniku směsi obsahující uhlovodíkové plyny, ztekucený kapalný produkt z uhlí a

produkt z uhlí o teplotě tání nad 454 °C a suspendovaný minerální zbytek, destilující kapalina a uhlovodíkové plyny se oddělí od suspenze obsahující produkt z uhlí o teplotě tání nad 454 °C, rozpouštědlo a minerální zbytek, část této suspenze se recykluje do ztekucovací zóny, zbytek suspenze se zavádí do destilační zóny zahrnující vakuovou destilační věž pro destilaci, suspenze ze dna této vakuové destilační věže, obsahující v podstatě veškerý produkt z uhlí o teplotě tání nad 454 °C a minerální zbytek ze ztekucovací zóny a v podstatě prostá ztekuceného kapalného produktu z uhlí a uhlovodíkových plynů se zavádí do zplynovací zóny, která zahrnuje oxidační zónu pro konverzi uhlovodíkového materiálu na syntézní plyn, část syntézního plynu se převádí konverzí na plyn bohatý vodíkem, který se zavádí do ztekucovací zóny jakožto reakční vodík k uspokojení požadavku procesu na vodík, který je vyznačen tím, že se do zplynovací zóny zavádí větší množství produktu z uhlí o teplotě tání nad 454 °C, než jakého je zapotřebí k uspokojení požadavků procesu na vodík pro ztekucovací zónu a toto větší množství produktu z uhlí o teplotě tání nad 454 °C se využívá pro zvýšení tepelné účinnosti procesu tak, že se nadbytek produkovaného syntézního plynu spaluje jako palivo přímo v procesu, přičemž nadbytek produktu z uhlí o teplotě tání nad 454 °C v suspenzi zaváděné do zplynovací zóny, potřebný jakožto palivo, se řídí pro bituminózní uhlí vztahem:

$$R = 13 + (8 - O) - 3 (Fe - 1,5)$$

a pro subbituminózní uhlí nebo lignit vztahem:

$$R = 13 + (18 - O) - 3 (Fe - 0,5)$$

kde znamená

Fe železo obsažené v uhlí v % hmotnostních,

O kyslík obsažený v uhlí v % hmotnostních,

R výtěžek produktu z uhlí o teplotě tání nad 454 °C v nadbytku nad produktem z uhlí o teplotě tání nad 454 °C potřebného pro splnění požadavků procesu na reakční vodík, přičemž je výtěžek vyjádřen v % hmotnostních suchého zavedeného uhlí, a hodnota spalného tepla tohoto nadbytku syntézního plynu je 5 až 100 % celkové energie potřebné pro proces, přičemž se nadbytek syntézního plynu spaluje v procesu jakožto palivo.

Energie spotřebovaná ve vlastní zplynovací zóně se zde nepovažuje za energii spotřebovanou při procesu. Všechny uhlovodíkové materiály, dodávané do zplynovací zóny, se považují za vsázku do zplynovací zóny.

ny a nikoliv za palivo. Jakkoliv se vsázka ve zplynovací zóně podrobuje parciální oxidaci, oxidační plyny jsou reakčními produkty zplynovací zóny a nikoliv odpadními plyny.

Ovšem energie, potřebná pro výrobu páry pro zplynovací zónu, je považována za energii spotřebovanou při procesu, jelikož se tato energie spotřebovává mimo zplynovací zónu. Je výhodným znakem způsobu podle vynálezu, že spotřeba páry ve zplynovací zóně je poměrně nízká, z důvodů, které ještě budou rozvedeny.

Veškerá energie pro způsob podle vynálezu, neodvozená od syntézního plynu ve zplynovací zóně, se dodává přímo z vybraných neprémiových plynných a/nebo kapalných uhlovodíkových paliv vyrobených ve ztekucovací zóně, nebo ze zdrojů energie mimo proces, jako například elektrická energie nebo z obou těchto zdrojů. Zplynovací zóna je dokonale spojená se ztekucovací operací, jelikož se uhlovodíková surovina pro zplynovací zónu odvádí ze ztekucovací zóny a veškerý nebo většina plynného produktu ze zplynovací zóny se spotřebovává ve ztekucovací zóně buď jako reakční složka nebo jako palivo.

Podmínky hydrogenace a hydrokrakování probíhajícího v rozpouštěcím stupni ztekucovací zóny se mění při způsobu podle vynálezu za účelem optimalizace kombinovaného procesu se zřetelem na tepelnou účinnost na rozdíl od materiálové bilance, na kterou se bral zřetel při způsobech podle známého stavu techniky.

Podmínky v rozpouštěcím stupni jsou dány teplotou, tlakem vodíku, dobou prodlevy a rychlostí vracení minerálního zbytku.

Práce kombinovaného procesu na základě materiálové bilance je na zcela jiném základě. Proces pracuje na materiálové bilanci, jestliže je množství uhlovodíkového materiálu ve vsázce do zplynovacího stupně tak přizpůsobeno, že se ve zplynovacím stupni vyrábí syntézní plyn, následuje konverze a plyn bohatý vodíkem obsahuje přesně potřebné množství vodíku pro kombinovaný proces.

Optimalizace procesu se zřetelem na tepelnou účinnost vyžaduje pružnost procesu tak, aby výtěžek zplynovací zóny nejen plně kryl potřebu vodíku při procesu, ale také značnou část nebo veškerou energii požadovanou pro ztekucovací zónu. Kromě dodávání veškerého vodíku konverzní reakcí, produkuje zplynovací stupeň dostatečný nadbytek syntézního plynu, jehož spalováním se přímo získá alespoň 5, 10, 20, 30 nebo 50 až 100 % tepla z celkové spotřeby tepelné energie procesu včetně elektrické nebo jiné kupované energie avšak s výjimkou tepla generovaného ve zplynovacím stupni.

Alespoň 60, 70, 80 nebo 90 % molových veškerého vodíku plus kyslíčníku uhelnatého syntézního plynu, na bázi alikvotu nebo nealikvotu vodíku a kyslíčníku uhelnatého

tého a až do 100 % se spaluje jakožto palivo při procesu bez methanace nebo bez jakékoli jiné hydrogenační konverze. Méně než 40 % syntézního plynu, v případě, že není ho zapotřebí jako paliva, se může methanovat a používat jakožto dálkového plynu.

I když je ztekucovací proces zpravidla účinnější nežli zplynovací proces a následující příklady ukazují, že převod části produktu ze ztekucovací zóny do zplynovacího stupně za vzniku methanu vede ke ztrátě účinnosti procesu, což se očekávalo; následující příklady s překvapením ukazují, že převedení části produktu ze ztekucovací zóny do zplynovací zóny pro výrobu syntézního plynu pro spalování v rámci procesu neočekávaně zvyšuje tepelnou účinnost kombinovaného procesu.

Ve známém stavu techniky je již popsána kombinace ztekucování uhlí a zplynování na bázi vodíkové materiálové bilance. V článku „The SRC—II Process — Presented at the Third Annual International Conference on Coal Gasification and Liquefaction, University of Pittsburgh“, srpen 3—5, 1976, B. K. Schmid a D. M. Jackson zdůrazňují, že při kombinaci ztekucování uhlí a zplynování má být množství organického materiálu procházejícího ze ztekucovací zóny do zplynovací zóny právě dostatečné pro výrobu vodíku potřebného pro proces. V článku se neuvažuje převod energie jakožto paliva mezi ztekucovací a zplynovací zónou a není tedy podnětem k realizaci možnosti optimalizace účinnosti, jak uvedeno na obr. 1. Popis obr. 1 ukazuje, že optimalizace účinnosti vyžaduje převod energie jakožto paliva mezi zónami a nemůže se jí dosáhnout vyvážením vodíku bez převodu energie.

Jelikož dno vakuové destilační věže obsahuje veškerý minerální zbytek procesu ve formě suspenze a veškerým normálně pevným ztekuceným uhlím vzniklým při procesu a jelikož se zbytek ze dna vakuové destilační věže zavádí jako celek do zplynovací zóny, není zapotřebí žádné separace minerálního zbytku od ztekuceného uhlí, jako je filtrace, usazování, gravitační usazování podporované přítomností rozpouštědla, extrakce rozpouštědlem vodíkem bohaté sloučeniny z vodíkem chudých sloučenin obsahujících minerální zbytek, odštěďování nebo podobné separační operace.

Není také zapotřebí sušení minerálního zbytku, chlazení normálně pevného ztekuceného uhlí a manipulace s ním nebo vyváření při kombinovaném způsobu podle vynálezu. Vypuštění nebo vyhnutí se těmito operacím značně zlepšuje tepelnou účinnost způsobu podle vynálezu.

Vracení části suspenze obsahující minerální zbytek do ztekucovací zóny zvyšuje koncentraci minerálního zbytku v rozpouštěcím stupni. Jelikož jsou anorganické mi-

nerální podíly minerálního zbytku katalyzátorem hydrogenační nebo hydrokrakovací reakce probíhající v rozpouštěcím stupni a jsou také katalyzátorem pro konverzi síly na sirovodík a pro konverzi kyslíku na vodu, zmenšuje se rozměr rozpouštěcí zóny a zkracuje se doba prodlevy v rozpouštěcí zóně v důsledku vracení minerálních látek, čímž se umožňuje vysoká účinnost procesu. Vracení samotného minerálního zbytku může výhodně snižovat výtěžek normálně pevného ztekuceného uhlí až na polovinu, čímž vzrůstá výtěžek hodnotnějšího kapalného a plynného uhlovodíkového produktu a snižuje se vsázka do zplynovací zóny. Jelikož se minerální podíly recyklují, je proces autokatalytickým a není zapotřebí vnášet další katalyzátory, což opět podporuje účinnost procesu. Zvláštní výhodou způsobu podle vynálezu je skutečnost, že recyklované rozpouštědlo nevyžaduje hydrogenaci v přítomnosti vnějších katalyzátorů pro obnovení schopnosti působit jako donor vodíku.

Jelikož jsou reakce probíhající v rozpouštěcím stupni exotermní, vyžaduje vysoká tepelná účinnost, aby teplota v rozpouštěcím stupni mohla vzrůst o 11,1; 27,8; 55,5; nebo až o 111 °C nebo ještě více nad maximální teplotu v předehřívací. Chlazení rozpouštěcího stupně k předcházení takovým tepelným rozdílům by vyžadovalo produkci přídatného chladicího vodíku při konverzní reakci nebo by vyžadovalo přídatné zavádění tepla do předehřívacího stupně k vyloučení jakéhokoli tepelného rozdílu mezi oběma zónami. Jinak by se při procesu spotřebovalo větší množství uhlí, čímž by se tepelná účinnost procesu snižovala.

Veškeré uhlí, zaváděné jako surovina do kombinovaného procesu se dodává do ztekucovací zóny a žádné se nezavádí přímo do zplynovací zóny. Minerální zbytek obsahující suspenze ze dna vakuové destilační kolony obsahuje veškerou uhlovodíkovou surovinu zaváděnou do zplynovací zóny.

Ztekucovací proces může pracovat s vyšší tepelnou účinností než zplynovací proces při mírném výtěžku pevného ztekuceného uhlí jakožto produktu. Částečným důvodem nižší účinnosti zplynovacího procesu je to, že parciální oxidační zplynovací proces produkuje syntézní plyn, což je kysličník uhelnatý a vodík, který vyžaduje buď následnou konverzi kysličníku uhelnatého přidáním párou na vodík, jestliže vodík je žádaným konečným produktem nebo následující konverzní reakci a methanační stupeň, jestliže je konečným žádaným produktem dálkový plyn. Konverzní reakce se musí provádět před methanací ke zvýšení poměru kysličníku uhelnatého k vodíku z asi 0,6 na asi 3 pro přípravu plynu k methanaci. Průchod veškerého dávkovaného surového uhlí ztekucovací zónou umožňuje konverzi některých složek uhlí na prémiové produkty za vyšší účinnosti ztekucovací zóny před

zaváděním neprémiového normálně pevného ztekuceného uhlí do zplynovací zóny pro konverzi s nižší účinností.

V souhlase se shora uvedeným známým stavem techniky se při kombinovaném ztekucování a zplynování uhlí zavádí veškerý produkováný syntézní plyn do konverzního reaktoru pro výrobu přesného množství vodíku potřebného pro proces. Ze stavu techniky známý způsob je tedy vymezen přísně materiálovou bilancí. Způsob podle vynálezu však umožňuje upustit od této přísné přesné materiálové bilance, přičemž se do zplynovače zavádí více uhlovodíkového materiálu, než je zapotřebí pro výrobu vodíku potřebného pro proces.

Syntézní plyn, vyrobený v nadbytku nad množstvím potřebným pro výrobu vodíku, se odvádí ze zplynovacího systému například v místě mezi zónou parciální oxidace a mezi konverzní zónou. Veškerá hodnota spalného tepla nebo alespoň 60 % hodnoty spalného tepla odváděného podílu se po úpravě k odstranění kyselého plynu využívá jakožto paliva pro proces bez methanačního stupně nebo bez jakéhokoli jiného hydrogenačního stupně. Množství vždy pod 40 % odváděného podílu, pokud takové množství vůbec existuje, se může zavádět do konverzního reaktoru pro výrobu nadbytku vodíku pro prodej, methanuje se a využívá se jako dálkového plynu, nebo se může převádět na methanol nebo na jiné palivo. Tím se veškerý výtěžek nebo většina výtěžku zplynovače spotřebovává uvnitř procesu buď jako reakční složka, nebo jakožto zdroj energie. Jakékoliv další požadavky procesu na palivo se uspokojují palivem produkováným ve ztekucovacím procesu a energií dodávanou ze zdroje mimo proces.

Využití syntézního plynu nebo produktu bohatého kysličníkem uhelnatým jakožto paliva ve ztekucovacím procesu je rozhodující charakteristikou způsobu podle vynálezu a přispívá vysoké účinnosti procesu. Syntézní plyn nebo plyn bohatý kysličníkem uhelnatým nejsou prodejné jakožto paliva, protože kysličník uhelnatý, který tyto plyny obsahují, je toxický a protože mají nižší výhřevnou hodnotu než methan. Avšak žádná z těchto námitek proti obchodnímu využití syntézního plynu nebo kysličníku uhelnatého jako paliva neplatí pro způsob podle vynálezu. Především zařízení pro způsob podle vynálezu již zahrnuje jednotku na syntézní plyn a je tedy také vybaveno prostředky k ochraně proti jedovatosti kysličníku uhelnatého. Takové ochranné zařízení pravděpodobně nebude v zařízení, které nevyrábí syntézní plyn. Jelikož se pak používá syntézního plynu přímo jako paliva v zařízení pro způsob podle vynálezu, není zapotřebí transportu na vzdálená místa. Náklady na čerpání dálkového plynu se vztahují na objem plynu a nikoliv na jeho tepelný obsah. Proto se zřetelem na výhřev-

nou hodnotu náklady na čerpání pro transport syntézního plynu nebo kysličníku uhelnatého by byly mnohem větší než na transport methanu.

Jelikož se pak syntézního plynu nebo kysličníku uhelnatého využívá jako paliva v jednotce pro provádění způsobu podle vynálezu, nejsou náklady na transport významné.

Jelikož způsob podle vynálezu spojuje využití syntézního plynu nebo kysličníku uhelnatého jakožto paliva bez methanace nebo bez jiného hydrogenačního stupně, má způsob podle vynálezu zlepšenou tepelnou účinnost.

Dále bude doloženo, že výhody dosažené tepelné účinnosti se zmenšují nebo ztrácí, jestliže se nadbytek syntézního plynu methanuje a využívá jakožto dálkového plynu. Je také ukázáno, že v případě, kdy se ve zplynovací vyrábí syntézní plyn ve větším množství, než kolik je potřeba vodíku pro proces, a jestliže se veškerý syntézní plyn methanuje, má to nepříznivý vliv na tepelnou účinnost kombinovaného způsobu ztekucování a zplynování.

Tepelná účinnost způsobu podle vynálezu se zvyšuje, jelikož 5 až 100 % veškeré energie potřebné pro způsob podle vynálezu, včetně paliva a elektrické energie, je uspokojováno přímým spalováním syntézního plynu vyráběného ve zplynovací zóně. Je překvapující, že se tepelná účinnost ztekucovacího procesu může zvýšit zplynováním normálně pevného ztekuceného uhlí, získaného ze ztekucovací zóny, spíše než další konverzí uvedeného uhlí ve ztekucovací zóně, jelikož je známo, že zplynování uhlí je méně účinnějším způsobem konverze uhlí než ztekucování uhlí.

Proto by se mohlo očekávat, že zavedení přídatné vsázky nad zplynovací zónu k získání energie pro proces vedle potřebného vodíku, by snížilo účinnost kombinovaného procesu. Nadto by se mohlo očekávat, že bude obzvláště neúčinné zavádět do zplynovače uhlí, které bylo již podrobeno hydrogenaci, na rozdíl od surového uhlí, jelikož reakce ve zplynovací zóně je oxidační reakcí.

Na rozdíl od těchto poznatků se s překvapením zjistilo, že tepelná účinnost kombinovaného způsobu podle vynálezu se zvyšuje, jestliže zplynovač produkuje veškeré nebo významné množství paliva pro proces jakož i také potřebného vodíku. Způsob podle vynálezu ukazuje, že kombinovaný způsob ztekucování a zplynování, při kterém se převádí část procesní vsázky z účinnější ztekucovací zóny do méně účinné zplynovací zóny způsobem a v rozsahu podle vynálezu, vede neočekávaně k účinnějšímu kombinovanému procesu.

K využití výhody objevené tepelné účinnosti podle vynálezu musí být zařízení pro kombinované ztekucování a zplynování uhlí vybaveno potrubím pro převádění části syn-

tézního plynu produkovaného v parciální oxidační zóně do jedné nebo do několika spalovacích zón způsobu podle vynálezu, vybavených prostředky pro spalování syntézního plynu. Především se syntézní plyn vede systémem pro odstranění kyselého plynu, kde se z plynu odstraní sirovodík a kysličník uhličitý. Odstraňování sirovodíku je dáno požadavky na čistotu ovzduší, zatímco odstraňováním kysličníku uhličitého se zvyšuje výhřevná hodnota syntézního plynu a umožňuje se přesnější řízení teploty v hořáku používajícím syntézního plynu jako paliva. K dosažení zlepšené tepelné účinnosti se syntézní plyn musí zavádět do spalovací zóny bez zařazení methanace nebo jiného hydrogenačního stupně.

Důležité pro způsob podle vynálezu je, že se ve zplynovací zóně používá teploty 1204 až 1982 °C. Tato vysoká teplota zlepšuje účinnost procesu podporováním zplynování v podstatě veškeré uhlíkaté vsázky zaváděné do zplynovací zóny. Tyto vysoké teploty ve zplynovací zóně jsou umožněny vhodným nastavením a řízením rychlosti vstřikování páry a kyslíku do zplynovací zóny. Rychlost zavádění páry ovlivňuje endotermní reakci páry s uhlíkem k vytváření kysličníku uhelnatého a vodíku, zatímco rychlost zavádění kyslíku ovlivňuje exotermní reakci uhlíku s kyslíkem za vzniku kysličníku uhelnatého.

Pro uvedenou vysokou teplotu má syntézní plyn vyráběný způsobem podle vynálezu molární poměr vodíku a kysličníku uhelnatého pod 1 a i pod 0,9, 0,8 nebo 0,7. Avšak v důsledku stejného spalovacího tepla vodíku a kysličníku uhelnatého, není spalovací teplo produkovaného syntézního plynu podle vynálezu nižší než spalovací teplo syntézního plynu s vyšším poměrem vodíku ke kysličníku uhelnatému.

Vysoké teploty ve zplynovací zóně podle vynálezu jsou tedy výhodné, jelikož vysoká tepelná účinnost je umožněna oxidací téměř veškerého uhlíkatého materiálu ve zplynovací zóně, přičemž vysoké teploty nejsou podstatněji nevýhodné z hlediska poměru vodíku a kysličníku uhelnatého, jelikož se většina syntézního plynu využívá jakožto paliva. Při způsobech, při kterých se veškerý syntézní plyn hydrogenuje by byl nízký poměr vodíku ke kysličníku uhelnatému značnou nevýhodou.

Syntézní plyn se může v rámci procesu stejnoměrně rozdělovat na bázi alikvotního a nealiquotního rozdělení svého obsahu vodíku a kysličníku uhelnatého. Jestliže se má syntézní plyn rovnoměrně rozdělovat na nealiquotní bázi, může se část syntézního plynu zavádět do kryogenního separátoru nebo do adsorpční jednotky k oddělování kysličníku uhelnatého od vodíku. Vodíkem bohatý produkt se tak získá a přidává do proudu vodíku zaváděného do ztekucovací zóny. Získaný produkt bohatý kysličníkem

uhelnatým se míchá se syntézním plynem používaným jako palivo obsahujícím alikvotní podíl vodíku a kyslíčnicku uhelnatého nebo se ho používá nezávisle jakožto paliva pro proces.

Použití kryogenní nebo adsorpční jednotky nebo jakéhokoliv jiného prostředku k oddělování vodíku od kyslíčnicku uhelnatého zvyšuje účinnost procesu, jelikož vodík a kyslíčnick uhelnatý mají téměř stejné spalovací teplo, vodík je však mnohem hodnotnější jakožto reakční složka než jako palivo. Odstraňování vodíku z kyslíčnicku uhelnatého je obzvláště výhodné při způsobu, kde je dostupné přiměřené množství kyslíčnicku uhelnatého k uspokojení většiny požadavků procesu na palivo. Zjistilo se, že odstranění vodíku ze syntézního plynu může ve skutečnosti zvýšit výhřevnou hodnotu zbylého produktu bohatého kyslíčnickem uhelnatým.

Syntézní plyn mající výhřevnou hodnotu 11 176 J má po odstranění vodíku zvýšenou výhřevnou hodnotu 11 961 J. Kapacita způsobu podle vynálezu nezaměnitelně plně využít syntézního plynu nebo produktu bohatého kyslíčnickem uhelnatým jakožto paliva pro proces s výhodou umožňuje získat více vodíku jakožto hodnotné složky syntézního plynu, a to nikoliv na úkor nebo za odbourání zbylého produktu bohatého na kyslíčnick uhelnatý. Zbylý produkt bohatý kyslíčnickem uhelnatým se proto může přímo využít jakožto palivo pro proces bez jakéhokoliv zhodnocovacího zpracování.

Způsob, jak se neočekávaně dosahuje výhod tepelné účinnosti při způsobu podle vynálezu při kombinovaném ztekucování a zplynování uhlí, je podrobně vysvětlen na grafu na obr. 1.

Na obr. 1 je ukázáno, že tepelná účinnost kombinovaného způsobu ztekucování a zplynování uhlí, při kterém se získá pouze kapalné a plynné palivo je vyšší než pouhého zplynovacího způsobu. Tato přednost se maximalizuje tehdy, jestliže ztekucovací zóna produkuje jakožto meziprodukt normálně pevné ztekucené uhlí, které se veškeré zavádí do zplynovací zóny. Výtěžku normálně pevného ztekuceného uhlí jakožto meziproduktu se snadněji dosahuje použitím recyklované suspenze pro katalytický vliv minerálních látek obsažených v recyklované suspenzi a pro vhodnost recyklovaného zte-

kuceného uhlí pro další reakci. Proto by tepelná účinnost kombinovaného způsobu podle vynálezu byla nižší než samotného procesu zplynování, kdyby byla závažnost ztekucovací operace tak nízká a množství pevného uhlí zaváděného do zplynovací zóny by bylo tak vysoké, že by jednotka produkovala mnohem více vodíku a syntézního plynu jako paliva než by mohla spotřebovat, jelikož by byly podmínky podobné jako u pouhého zplynování uhlí.

Při jiných extrémních podmínkách, jestliže by byla závažnost ztekucovacího procesu tak vysoká a jestliže by bylo množství pevného uhlí zaváděného do zplynovací zóny tak malé, že by zplynovací zóna neprodukovala ani vodík potřebný pro proces, přičemž produkce vodíku má při zplynování největší důležitost, musel by být nedostatek vodíku kryt z jiného zdroje. Jediným jiným praktickým zdrojem vodíku při procesu by byl parní reforming lehčích plynů, jako je methan nebo kapalin ze ztekucovací zóny. To by však vedlo ke snížení celkové účinnosti procesu, jelikož by zahrnoval konverzi methanu na vodík ve značném rozsahu a zase zpátky na methan a způsob by se tak prováděl obtížně a nebyl by praktický.

Tepelná účinnost kombinovaného způsobu podle vynálezu se vypočítává z energie zaváděné do procesu a odváděné z procesu. Odváděná energie ze způsobu se rovná vysoké výhřevné hodnotě (vyjádřené v kilojoulech) všech produkovaných paliv při způsobu podle vynálezu. Zaváděná energie odpovídá výhřevné hodnotě uhlí zaváděného do procesu a výhřevné hodnotě jakéhokoliv paliva dodávaného do procesu z vnějších zdrojů a teple potřebného pro výrobu kupované elektrické energie. Za předpokladu, že se při výrobě elektrické energie dosahuje 34% účinnosti, je teplem potřebným pro výrobu elektrické kupované energie tepelný ekvivalent kupované elektrické energie dělený číslem 0,34. Vysoká výhřevná hodnota dávkovaného uhlí a produkovaných paliv při procesu se používá pro výpočty.

Vysoká výhřevná hodnota předpokládá, že je palivo suché, a že tepelný obsah vody, produkované reakcí vodíku a kyslíku, se získá kondenzací. Tepelná účinnost se může vypočítat z následující rovnice:

$$\text{účinnost} = \frac{\text{odváděná energie}}{\text{zaváděná energie}} = \frac{\text{tepelný obsah všech získaných paliv}}{\left(\text{tepelný obsah zaváděného uhlí} \right) + \left(\text{tepelný obsah veškerého paliva zaváděného do procesu} \right) + \left(\text{teplo potřebné pro výrobu kupované elektrické energie} \right)}$$

Všechno surové palivo, dávkované do procesu, je práškované, sušené a promíchané s horkou recyklovanou suspenzí obsahující rozpouštědlo. Recyklovaná suspenze je značně zředěnější než suspenze zaváděná do zplynovací zóny, jelikož se předem vakuově nedestiluje a obsahuje závažné množství kapaliny destilující při teplotě 193 až 454 stupňů Celsia, která má funkci rozpouštědla. Jeden až čtyři díly, s výhodou 1,5 až 2,5 dílů hmotnosti recyklované suspenze se používá na jeden díl surového zaváděného uhlí.

Recyklovaná suspenze, vodík a surové uhlí se vedou vyhřívanou válcovou předehřívací zónou a pak do reaktorové nebo rozpouštěcí zóny. Poměr vodíku k surovému uhlí je 0,62 až 2,48 a s výhodou 0,93 až 1,86 m³/kg.

Teplota reagujících složek v předehřívací postupně vzrůstá, takže výstupní teplota z předehříváče je 360 až 438 °C a s výhodou 371 až 404 °C. Uhlí se při této teplotě částečně rozpouští a začíná exotermní hydrogennační a hydrokrakovací reakce. Teplo, vyvíjející se těmito exotermními reakcemi v rozpouštěci, který je dobře promícháván a udržuje se v něm rovnoměrná teplota, zvyšuje teplotu reakčních složek dále na 427 až 482 °C a s výhodou na 449 až 466 °C. Doba prodlevy v rozpouštěcí zóně je delší než v předehřívací zóně. Teplota v rozpouštěcí zóně je alespoň o 11,1; 27,8; 55,5 nebo dokonce o 111,1 °C vyšší, než je výstupní teplota z předehřívací zóny.

Tlak vodíku v předehřívací zóně a v rozpouštěcí zóně je 7,0 až 28,0 a s výhodou 10,5 až 17,5 MPa. Vodík se zavádí do suspenze na jednom nebo na několika místech. Alespoň část vodíku se zavádí do suspenze před zavedením do předehřívací zóny. Další vodík se může zavádět mezi předehřívací a rozpouštěcí zónou a/nebo jakožto ochlazovací vodík do samotné rozpouštěcí zóny. Ochlazovací vodík se vstřikuje na různých místech v případě potřeby do rozpouštěcí zóny k udržování reakční teploty na hodnotě, kdy se předchází významnější koksovací reakci.

Jelikož je zplynovač s výhodou tlakový a přizpůsobený k přijímání a zpracovávání vsázky ve formě emulze, je zbytek ze dna vakuové věže ideální vsázkou pro zplynovač a nemá se podrobovat jakékoliv konverzi uhlovodíků nebo jinému procesu, který rozrušuje suspenzi před zavedením do zplynovače. Například zbytek z vakuové pece se nemá vést ani koksovací jednotkou s prodlevou ani koksovací jednotkou fluidní před zaváděním do zplynovače pro výrobu koksového destilátu, protože produkovaný koks by pak vyžadoval suspendování ve vodě k převedení na přijatelné podmínky pro zavádění do zplynovače.

Zplynovač, přizpůsobený pro přijímání pevné vsázky, vyžaduje uzavíratelnou násypku, a je proto mnohem komplikovanější než

zplynovač pro vsázku ve formě suspenze. Množství vody, potřebné k přípravě přijatelné a čerpatelné suspenze koksu je mnohem větší, než množství vody, které se zavádí do zplynovače podle vynálezu. Suspenze, zaváděná do zplynovače při způsobu podle vynálezu je v podstatě prostá vody, jakkoliv se do zplynovače dávkuje řízené množství vody nebo páry nezávisle na suspenzní vsázce pro výrobu kysličníku uhelnatého a vodíku za endotermní reakce. Tato reakce spotřebovává teplo, zatímco reakce uhlíkaté vsázky s kyslíkem k produkci kysličníku uhelnatého produkuje teplo.

Ve zplynovacím procesu, kde je vodík preferovaným produktem zplynování spíše než kysličník uhelnatý, jako jsou reakce, kde následuje konverze, methanační reakce nebo methanolová konverzní reakce, by bylo příznivé zavádění velkého množství vody. Avšak při způsobu podle vynálezu, kde se závažné množství syntézního plynu využívá jako palivo při procesu, se snižuje produkce vodíku ve srovnání s produkcí kysličníku uhelnatého, jelikož vodík a kysličník uhelnatý mají totéž spalovací teplo.

Zplynovač podle vynálezu může pracovat při zvýšených teplotách dále uvedených k podpoře téměř dokonalé oxidace uhlíkaté suroviny i když tyto vysoké teploty vedou k produkci syntézního plynu s molovým poměrem vodíku ke kysličníku uhelnatému menšímu než 1, s výhodou menšímu než 0,8 nebo 0,9 a obzvláště menšímu než 0,6 nebo 0,7.

Jelikož je zplynovač obecně nevhodný k oxidaci veškerého uhlovodíkového paliva do něho dodávaného a něco z něho se nevyhnutelně ztrácí jakožto koks v odstraňované strusce, pracuje zplynovač s vyšší účinností při uhlovodíkové vsázce v kapalně formě než při pevné uhlíkaté vsázce, jako je koks. Jelikož je koks pevným odbouraným uhlovodíkem, nemůže být zplyněn za téměř 100% účinnosti jako kapalná uhlovodíková vsázka, takže se ho více ztrácí v roztavené strusce vytvořené ve zplynovači než v případě kapalně vsázky do zplynovače, jelikož koks znamená zbytečnou ztrátu uhlíkatého materiálu ze systému.

Oxidace jakékoliv vsázky do zplynovače se podporuje vzrůstem teploty ve zplynovači. Proto má být ve zplynovači vysoká teplota k dosahování vysoké tepelné účinnosti při způsobu podle vynálezu. Maximální teplota ve zplynovači při způsobu podle vynálezu je 1204 až 1982 °C, s výhodou 1260 až 1760 °C a především 1316 nebo 1371 až 1760 °C. Při těchto teplotách se minerální zbytek převádí na roztavenou strusku, která se odvádí ze dna zplynovače.

Použití koksovací zóny mezi rozpouštěcí zónou a zplynovací zónou by snižovalo účinnost kombinovaného způsobu podle vynálezu. Koksovací zóna převádí normálně pevné ztekucené uhlí na desilované palivo

a na uhlovodíkové plyny s podstatným výtěžkem koksu. Rozpouštěcí zóna také převádí normálně pevné ztekucené uhlí na destilované palivo a na uhlovodíkové plyny avšak při nižší teplotě a s minimálním výtěžkem koksu. Jelikož rozpouštěcí zóna samotná může produkovat dostatek normálně pevného ztekuceného uhlí potřebný k dosažení optimální tepelné účinnosti v kombinovaném způsobu podle vynálezu, není zapotřebí zařazování koksovacího stupně mezi ztekucovací a zplynovací zónu. Provádění požadované reakce v jediném procesním stupni s minimálním výtěžkem koksu je mnohem účinnější než použití dvou stupňů. Při způsobu podle vynálezu je celkový výtěžek koksu, který se vyskytuje pouze ve formě menších úsad v rozpouštěči, dobře pod 1 % hmotnostní, vztaženo na uhlí zaváděné do procesu a zpravidla je menší než 0,1 proc. hmotnostního.

Ztekucovací proces produkuje značné množství jak kapalných, tak plyných paliv pro prodej. Celková tepelná účinnost se zvyšuje použitím provozních podmínek přizpůsobených pro produkci významného množství jak uhlovodíkových plynů, tak kapalných paliv ve srovnání s provozními podmínkami přizpůsobenými výrobě buď uhlovodíkových plynů samotných, nebo samotných kapalin. Například ztekucovací zóna má produkovat alespoň 8 nebo 10 % hmotnostních plyných paliv s 1 až 4 atomy uhlíku a alespoň 15 až 20 % hmotnostních destilovaných kapalných paliv s teplotou varu 193 až 454 °C, vztaženo na zavedené uhlí. Směs methanu a ethanu se získá a prodává jako dálkový plyn.

Směs propanu a butanu se získává a prodává jakožto LPG. Oba tyto produkty jsou prémiovými palivy. Topný olej o teplotě varu 193 až 454 °C se získá jakožto prémiové palivo pro kotle. Je v podstatě prostý minerálních látek a obsahuje méně než asi 0,4 nebo 0,5 % hmotnostních síry. Těžký benzín s 5 atomy uhlíku až s teplotou varu 193 °C se může zhodnotit na benzín premium předběžným zpracováním a reformováním. Sirovodík se získá z produktu procesu v systému pro odstraňování kyselého plynu a převede se na elementární síru.

Výhoda způsobu podle vynálezu je objasněna na obr. 1, na kterém je křivka tepelné účinnosti pro kombinovaný způsob ztekucování a zplynování bituminózního uhlí z Kentucky při teplotě v rozpouštěči 427 až 460 °C a za tlaku vodíku v rozpouštěči 11,9 MPa. Teplota v rozpouštěči je vyšší, než je maximální teplota v přehříváči. Do ztekucovací zóny se dodává surové uhlí stálou rychlostí a minerální zbytek se recykluje v suspenzi s destilovaným kapalným rozpouštědlem a normálně pevným ztekuceným uhlím rychlostí, která je pevná k dodržení celkového obsahu pevných látek v zaváděné suspenzi 48 % hmotnostních, což je množství blízké obsahu pevných látek pro

čerpatelnosti, které je asi 50 až 55 % hmotnostních.

Obr. 1 se týká tepelné účinnosti kombinovaného procesu pro získání ztekuceného uhlí o teplotě varu 454 °C, které je pevné při teplotě místnosti a které spolu s minerálním zbytkem, který obsahuje nerozpuštěné organické látky, je zbytkem ze dna vakuové věže ztekucovací zóny. Tento zbytek ze dna vakuové věže je jedinou uhlíkovou surovinou zaváděnou do zplynovací zóny a zavádí se přímo do zplynovací zóny bez jakéhokoliv zpracování. Množství normálně pevného ztekuceného uhlí ze dna vakuové věže se může měnit měněním teploty, tlaku vodíku nebo doby prodlevy v rozpouštěcí zóně nebo měněním poměru zaváděného uhlí k recyklovanému minerálnímu zbytku. Jestliže množství ztekuceného uhlí (454 °C +) ve zbytku ze dna vakuové věže se mění, mění se automaticky složení recyklované suspenze. Křivka A je křivkou tepelné účinnosti kombinovaného procesu ztekucování a zplynování podle vynálezu; křivka B je typickou křivkou tepelné účinnosti pro typický pouhý zplynovací proces; a bod C znamená obecnou oblast maximální účinnosti kombinovaného procesu, která je okolo 72,4 % ve znázorňovaném příkladu.

Zplynovací systém podle křivky B zahrnuje oxidační zónu pro výrobu syntézního plynu, konverzní reaktor a jednotku pro odstraňování kyselého plynu, k převádění části syntézního plynu na produkt bohatý vodíkem, přičemž konverzní reaktor a jednotka k odstraňování kyselého plynu jsou kombinovány, dále zahrnuje jednotku pro odstraňování kyselého plynu pro čištění jiného podílu syntézního plynu pro použití jakožto paliva a konverzní reaktor v kombinaci s methanizátorem k převádění veškerého zbylého syntézního plynu na dálkový plyn.

Tepelná účinnost zplynovacího systému zahrnujícího oxidační zónu, konverzní reaktor a methanizátor ve vzájemné kombinaci je obvykle 50 až 65 % a je nižší než tepelná účinnost ztekucovacího procesu majícího mírný výtěžek normálně pevného ztekuceného uhlí.

Oxidační jednotka ve zplynovacím systému produkuje jakožto první stupeň syntézní plyn. Jak shora uvedeno, není syntézní plyn pokud obsahuje kysličník uhelnatý prodejním palivem a vyžaduje hydrogenační konverzi, jako je methanační stupeň nebo methanolovou konverzi pro zhodnocení na prodejné palivo. Kysličník uhelnatý je nejen toxický, má však také nízkou výhrevnou hodnotu, takže dopravní náklady na syntézní plyn jsou nepříjemné při hodnocení z hlediska výhrevné hodnoty. Schopnost způsobu podle vynálezu využít veškerý nebo alespoň 60 % hodnoty spalného tepla vodíku plus obsahu kysličníku uhelnatého syntézního plynu produkovaného ja-

kožto palivo uvnitř používané jednotky bez hydrogenační konverze přispívá zvýšené tepelné účinnosti kombinovaného způsobu podle vynálezu.

Aby mohl být syntézní plyn využíván jakožto palivo v zařízení podle vynálezu, musí být zařízení vybaveno prostředky pro převádění syntézního plynu nebo nealkvotního podílu jeho obsahu kyslíčnicku uhelnatého do ztekucovací zóny, dále odstraňováním kyselého plynu a ztekucovací zóna musí být vybavena spalovacími prostředky upravenými pro spalování syntézního plynu nebo podílu bohatého kyslíčnickem uhelnatým jakožto paliva bez zařazení jednotky pro hydrogenaci syntézního plynu. Jestliže množství syntézního plynu není dostatečné pro splnění veškerých požadavků procesu na palivo, musí být zařízení také vybaveno prostředky pro přivádění jiného paliva produkovaného v rozpouštěcí zóně, jako je těžký benzin, LPG, plynná paliva jako methan nebo ethan, ke spalovacím prostředkům v jednotce přizpůsobeným pro spalování takových paliv.

Obr. 1 ukazuje, že tepelná účinnost kombinovaného procesu je tak nízká při 454 stupních Celsia + ztekuceném uhlí ve výtěžku pod 45 %, že se neuplatňuje výhoda účinnosti se zřetelem na samotné zplynování při provozování kombinovaného procesu při tak vysokých výtěžcích normálně pevného ztekuceného uhlí.

Jak vyplývá z obr. 1 nepřítomnost recyklovaného minerálního zbytku jakožto katalyzátoru ztekucovací reakce při ztekucování vede k výtěžku 454 °C + ztekuceného uhlí v oboru 60 % se zřetelem na uhlí zavedené do procesu. Obr. 1 ukazuje, že recyklování minerálního zbytku snižuje výtěžek 454 °C + ztekuceného uhlí na 20 až 25 %, což odpovídá oboru maximální tepelné účinnosti kombinovaného procesu. S recyklováním minerálního zbytku se může dosáhnout jemného nastavení výtěžku 454 °C + ztekuceného uhlí k optimalizaci tepelné účinnosti obměňováním teploty, tlaku vodíku, doby prodlevy a/nebo poměru recyklované suspenze k zaváděnému uhlí za udržování konstantního množství pevných látek v zaváděné suspenzi.

Bod D₁ na křivce A udává bod chemické bilance vodíku pro kombinovaný proces. U 454 °C + ztekuceného uhlí ve výtěžku 15 % (bod D₁), produkuje zplynovač přesně potřebné množství vodíku pro proces ztekucování. Tepelná účinnost při 454 °C + ztekuceném uhlí ve výtěžku podle bodu D₁ je stejná jako účinnost při vyšším výtěžku 454 stupňů Celsia + ztekuceného uhlí podle bodu D₂. Při provozování způsobu v oblasti nižšího výtěžku podle bodu D₁, bude rozpouštěcí zóna poměrně větší k dosažení potřebného stupně hydrokrakování a zplynovací zóna bude poměrně malá, protože se do ní bude zavádět poměrně malé množství uhlíkatého materiálu. Jestliže se pro-

ces provozuje v oblasti bodu D₂, rozpouštěcí zóna bude poměrně malá, protože se v bodě D₂ bude muset hydrokrakovat snížené množství, avšak zplynovací zóna bude poměrně velká. V oblasti mezi body D₁ a D₂ bude rozpouštěcí zóna a zplynovací zóna poměrně vyvážená a tepelná účinnost se bude blížit maximu.

Bod E₁ na křivce A udává bod bilance vodíku při procesu, který zahrnuje ztráty vodíku při procesu. Bod E₁ udává množství 454 °C + ztekuceného uhlí, které se musí vyrobit a zavést do zplynovací zóny k výrobě dostatečného množství plynného vodíku pro uspokojení chemické potřeby vodíku procesu zvětšené o ztráty plynného vodíku v kapalném a plynném produktu. Poměrně velké množství 454 °C + ztekuceného uhlí produkovaného v bodu E₂ se dosahuje za stejné tepelné účinnosti jaké se dosahuje v bodu E₁. Za podmínek v bodu E₁ je rozměr rozpouštěcí nádoby poměrně velký k dosažení vyššího stupně hydrokrakování požadovaného v tomto bodu a rozměr zplynovače je odpovídajícím způsobem poměrně malý. Na druhé straně za podmínek podle bodu E₂ je rozměr rozpouštěče poměrně malý pro nižší stupeň hydrokrakování, zatímco rozměr zplynovače bude poměrně velký. Rozpouštěcí a zplynovací zóna jsou navzájem vyvázeny ve svých rozměrech v oblasti mezi body E₁ a E₂ (například mezi výtěžkem 454 °C + uhlí 17,5 až 27 %) a tepelné účinnosti v této zóně jsou nejvyšší.

V bodě X na spojnici E₁ E₂ výtěžek 454 stupňů Celsia + ztekuceného uhlí je právě odpovídající ke splnění požadavku na vodík procesu a ke splnění požadavků procesu na veškeré palivo. Při výtěžcích 454 °C ztekuceného uhlí mezi body E₁ a X se veškerý syntézní plyn, kterého není zapotřebí pro dodání vodíku pro proces, používá jakožto palivo při procesu, takže není zapotřebí žádné hydrogenační konverze syntézního plynu a tepelná účinnost je vysoká.

Avšak při výtěžku 454 °C + ztekuceného uhlí v oblasti mezi body X a E₂ 454 °C + ztekuceného uhlí produkované v nadbytku se zřetelem na bod X, nemůže být spotřebováno v rámci procesu a musí se proto zpracovávat další konverzí, jako je methanace, pro prodej ve formě dálkového plynu.

Obr. 1 ukazuje, že tepelná účinnost kombinovaného procesu vzrůstá, když vzrůstá množství syntézního plynu vhodného pro palivo a dosahuje vrcholu v oblasti bodu Y, kdy produkovaný syntézní plyn právě splňuje veškeré požadavky procesu na palivo. Tepelná účinnost začíná klesat v bodě Y, jelikož se produkuje více syntézního plynu, než kolik se v procesu může využít jako paliva, a jelikož je v bodě Y zapotřebí methanační jednotky k převedení nadbytku syntézního plynu na dálkový plyn.

Obr. 1 ukazuje, že se dosahuje zlepšení te-

plné účinnosti podle vynálezu tehdy, když množství $454\text{ }^{\circ}\text{C} +$ ztekuceného uhlí produkovaného je úměrné produkci jakéhokoliv množství například 5, 10 nebo 20 až asi 90 nebo 100 % potřebného jako palivo pro proces. Obr. 1 však ukazuje, že výhoda tepelné účinnosti stále přetrvává, i když ve zmenšené míře, jestliže se většina syntézního plynu produkovaného využívá bez methanace k plnění požadavku procesu na palivo, jakkoliv se produkuje omezený nadbytek syntézního plynu, který vyžaduje methanaci, aby se stal prodejním. Jestliže množství produkovaného syntézního plynu, který vyžaduje methanaci je nadměrné, jak se ukazuje z bodu Z, ztrácí se výhoda tepelné účinnosti podle vynálezu. Je důležité připomenout, že vzrůst tepelné účinnosti o 1 % u jednotek provozního rozměru podle vynálezu může přinést roční úspory kolem deset miliónů dolarů.

Ztekucovací proces se má provozovat tak, aby hmotnostní procento $454\text{ }^{\circ}\text{C} +$ normálně pevného ztekuceného uhlí, při přepočtu na suché, do procesu zaváděné uhlí, bylo jakoukoliv hodnotou mezi 15 a 45 %, výhodněji mezi 15 a 30 % a nejvýhodněji mezi 17 a 27 %; při tomto nejtěsnějším rozmezí se dosahuje výhod tepelné účinnosti podle vynálezu.

Jak bylo shora uvedeno, procento výhřevné hodnoty vztažené na veškerou požadovanou energii pro proces, které se odvozuje od syntézního plynu produkovaného ze vsázky zavedené do zplynovače, má být alespoň 5, 10, 20 nebo 30 %, počítáno na výhřevnou hodnotu, až do 100 %; zbylá energie pro proces se odvozuje od paliva produkovaného přímo ve ztekucovací zóně a/nebo z energie dodávané ze zdrojů mimo proces, jako je elektrická energie.

Je výhodné, aby podíl paliva pro jednotku, kterým není syntézní plyn, byl odvozen ze ztekucovacího stupně spíše než ze surového uhlí, jelikož předběžné zpracování uhlí ve ztekucovacím stupni umožňuje extrakci hodnotných frakcí z uhlí při zvýšené účinnosti kombinovaného procesu podle vynálezu.

Křivka A na obr. 1 ukazuje tepelnou účinnost kombinovaného procesu ztekucování a zplynování uhlí podle vynálezu na příkladu bituminózního uhlí Kentucky, přičemž výtěžek $454\text{ }^{\circ}\text{C} +$ normálně pevného ztekuceného uhlí kolísá od vysoké hodnoty 60 hmotnostních procent k nízké hodnotě 10 proc. hmotnostních, vztaženo na suché uhlí zavedené do procesu jakožto vsázka.

Zatímco bituminózní uhlí Kentucky podle obr. 1 je snadno přístupné hydrokrakování na výtěžek normálně pevného ztekuceného uhlí menší než 10 % hmotnostních, určité jiné druhy uhlí nejsou tak snadno hydrokrakovatelné na tak nízký výtěžek normálně pevného ztekuceného uhlí. Nespálitelná povaha těchto jiných druhů uhlí je pravděpodobně způsobena jejich uhlovodíkovou

strukturou a/nebo jejich obsahem minerálních látek.

Například se zjistilo, že obsah železa v uhlí funguje jako hydrokrakovací katalyzátor a tento katalytický jev je znásoben ve ztekucovacím procesu používajícím recyklovaný minerální zbytek. Zjistilo se, že zvýšený obsah železa v zaváděném uhlí v procesu používajícím recyklování minerálního zbytku podporuje vzrůst hydrokrakovací reakce. Také se zjistilo, že obsah kyslíku v suchém zaváděném uhlí má značný vliv na rozsah hydrokrakování, ke kterému dochází při ztekucovacím procesu, přičemž nízký obsah kyslíku v zaváděném uhlí indikuje nespálitelnou uhlovodíkovou strukturu. Zřejmě kyslíkový atom, vázaný mezi dvěma uhlikovými atomy v molekulové struktuře je obzvláště citlivý ke hydrokrakování a poměrná nepřítomnost takových atomů kyslíku indikuje nespálitelnou molekulární strukturu.

Se způsobem podle vynálezu souvisí odvození matematických vztahů nebo rovnic, které využívají obsahu železa a kyslíku v dákovaném uhlí k předpovídání výtěžku $454\text{ }^{\circ}\text{C} +$ ztekuceného uhlí, kterého je zapotřebí jakožto produktu ztekucovací zóny, který se má zavádět do zplynovací zóny, aby se dosáhlo zvýšení tepelné účinnosti kombinovaného procesu podle vynálezu.

Zjistilo se, že první níže uvedený vzorec umožňuje přesné předpovědi pro bituminózní uhlí, zatímco druhý níže uvedený vzorec umožňuje přesné předpovědi pro subbituminózní uhlí a pro lignity. Díky těmto vzorcům se předchází nutnosti získat značné množství hodnot potřebných pro sestavení křivky jako například křivky A na obr. 1 pro každé zaváděné uhlí.

Tyto vzorce jsou založeny na poznatku, že citlivost ke hydrokrakování vzrůstá ve ztekucovací zóně se vzrůstajícím obsahem kyslíku a/nebo se vzrůstajícím obsahem železa v zaváděném uhlí. Když citlivost ke hydrokrakování vzrůstá, obor optimální účinnosti procesu daný délkou spojnice E_1E_2 na obr. 1 se zužuje, zatímco když citlivost ke hydrokrakování klesá, obor optimální účinnosti procesu daný délkou spojnice bodů E_1E_2 na obr. 1 se zvětšuje. Důvod vzrůstu v uvedeném oboru je ten, že uhlí, které se obtížněji hydrokrakuje, vyžaduje zpravidla více energie pro konverzi na požadovaný stupeň. Uvedené dva vzorce jsou kvantitativním vyjádřením těchto obměn.

Jelikož je obsah kyslíku a železa značně odlišný u bituminózního uhlí a ve skupině subbituminózních uhlí a lignitů, je zapotřebí pro každý druh uhlí odlišného vzorce. Hlavním důvodem pro použití odlišných vzorců pro každou skupinu uhlí je skutečnost, že se molekulární struktura subbituminózních uhlí a lignitů značně liší od molekulární struktury bituminózního uhlí, zvláště se zřetelem na kyslíkové vazby.

Na křivce A na obr. 1 je bod E_1 bodem provozní rovnováhy vodíku. Jak shora vysvětleno, je možno dosahovat vyšší tepelné účinnosti než jaké se dosahuje v bodě E_1 tím, že se ve ztekucovací zóně produkuje množství $454^\circ\text{C} +$ ztekuceného uhlí větší, než jak vyplývá z bodu E_1 , nepřesahující však množství ztekuceného uhlí udávaného v bodě E_2 , za podmínky, že toto množství $454^\circ\text{C} +$ ztekuceného uhlí odpovídá alespoň 5 % celkové potřebné energie pro ztekucovací proces. Shora bylo také uvedeno, že v případě, kdy množství normálně pevného ztekuceného uhlí převyšuje množství udané v bodu E_2 , jak udává bod Z na křivce A, ztrácí se výhody tepelné účinnosti způsobu podle vynálezu. Následující vzorce udávají výtěžky $454^\circ\text{C} +$ ztekuceného uhlí odpovídající spojnicí bodů E_1E_2 na křivce A obr. 1 pro bituminózní uhlí a pro lignity, jakožto pro druhou skupinu zaváděné suroviny.

Vzorec pro bituminózní uhlí:

$$R = 13 + (8 - O) - 3 (\text{Fe} - 1,5)$$

Vzorec pro subbituminózní uhlí a pro lignity:

$$R = 13 + (18 - O) - 3 (\text{Fe} - 0,5)$$

kde znamená

Fe % hmotnostní železa vztažená na suché zaváděné uhlí,

O % hmotnostní kyslíku vztažená na suché zaváděné uhlí,

R výtěžek $454^\circ\text{C} +$ ztekuceného uhlí v nadbytku nad výtěžkem $454^\circ\text{C} +$ ztekuceného uhlí potřebného pro splnění požadavků procesu na reakční vodík, přičemž je výtěžek vyjádřen v % hmotnostních suchého zaváděného uhlí.

Obsah železa v zaváděném uhlí je produktem hmotnostní frakce popela v suchém uhlí násobený 0,7 hmotovým dílem obsahu kysličníku železitého v suchém popelu (0,7 je podíl železa v kysličníku železitém).

Obsah kyslíku v zaváděném uhlí se stanoví elementární analýzou suchého zaváděného uhlí. Stanoví se obsah uhlíku, vodíku, síry, dusíku a popela a odečtení sumy těchto prvků od 100 se považuje za množství kyslíku.

Bituminózní uhlí Kentucky představované křivkou A na obr. 1 se používá při způsobu podle příkladů 1 až 3 a má obsah železa 2,0 a kyslíku 9,6. Shora uvedený vzorec pro toto uhlí je:

$$R = 13 + (8 - 9,6) - 3 (2,0 - 1,5)$$

$$R = 9,9$$

Tato hodnota R dobře odpovídá oboru spojnice E_1E_2 na obr. 1. Křivka A na obr. 1 ukazuje, že se bodu rovnováhy vodíku do-

sahuje při výtěžku normálně pevného ztekuceného uhlí okolo 17,4 %. Tento výpočet ukazuje, že u shora uvedeného bituminózního uhlí Kentucky bude tepelná účinnost kombinovaného ztekucování a zplynování uhlí nad tepelnou účinností při výtěžku normálně pevného ztekuceného uhlí 17,4 %, jestliže výtěžek normálně pevného ztekuceného uhlí bude nad 17,4 % avšak nikoliv nad 27,3 % ($17,4 + 9,9$) tak, aby byl nadbytek produkovaného syntézního plynu odpovídající dodávání alespoň 5 % celkové energie potřebné pro proces kombinovaného ztekucování a zplynování uhlí podle vynálezu.

Jak shora uvedeno, je vysoká tepelná účinnost spojena s mírným výtěžkem normálně pevného ztekuceného uhlí, což je opět spojeno s mírnými podmínkami při ztekucování. Za mírných podmínek se produkuje ve ztekucovací zóně závažné množství uhlovodíkových plynů a kapalných paliv a velmi vysoký a velmi nízký výtěžek normálně pevného ztekuceného uhlí odráží. Jak je uvedeno, mírné podmínky, které vedou k poměrně vyvážené směsi uhlovodíkových plynů, ztekuceného a pevného uhlí jakožto k produktům ze ztekucovací zóny, vyžadují jednotku, ve které velikost rozpouštěcí a zplynovací zóny jsou rozumně vyváženy, přičemž obě zóny jsou střední velikosti. Jestliže rozměry rozpouštěcí a zplynovací zóny jsou rozumně vyváženy, produkuje zplynovací zóna více syntézního plynu, než je ho zapotřebí pro splnění požadavku procesu na vodík.

Vyvážený proces vyžaduje proto jednotku vybavenou prostředky pro zavádění proudu syntézního plynu po odstranění kyselého plynu do ztekucovací zóny nebo někam jinam na jedno nebo několik míst procesu, která jsou vybavena hořáky pro spalování syntézního plynu nebo podílu syntézního plynu bohatého kysličníkem uhelnatým jakožto provozního paliva. Obecně jsou nutné odlišné typy hořáku pro spalování syntézního plynu nebo kysličníku uhelnatého, než jakých je zapotřebí pro spalování uhlovodíkových plynů. Jedině v takovém zařízení se dosahuje optimální tepelné účinnosti. Proto je tato charakteristika zařízení rozhodující, jestliže má mít zařízení objevenou optimální tepelnou účinnost podle vynálezu.

Mírné a poměrně vyvážené operace, jak popsáno, se dosahuje mnohem snadněji, jestliže se v rozpouštěči nechá ustavit reakční rovnováha bez jakéhokoliv potlačování nebo podporování reakce. Například hydrokrakovací reakce nemá probíhat do té míry, aby vznikalo jen velmi málo normálně pevného ztekuceného uhlí, nebo aby nevznikalo vůbec žádné normálně pevné ztekucené uhlí. Na druhé straně se hydrokrakovací reakce nemá příliš potlačovat, jelikož při příliš vysokém výtěžku normál-

ně pevného ztekuceného uhlí by se ostře snižovala účinnost procesu.

Jelikož jsou hydrokrakovací reakce exotermní, teploty v rozpouštěči se mají nechat přirozeně vzrůstat nad teplotu v předeřívací. Jak shora uvedeno, předcházení takovému vzrůstu teploty by vyžadovalo zavádění značně většího množství chladicího vodíku, než je zapotřebí při takovém vzrůstu teploty. To by snižovalo tepelnou účinnost v důsledku nutnosti vyrábět větší množství vodíku, než jakého by bylo jinak zapotřebí a vyžadovalo by to tedy nákladů na přídatnou energii ke stlačování nadbytku vodíku. K zábraně rozdílnému vývoji teplot v předeřívací zóně a v rozpouštěcí zóně se může v předeřívací zóně nechat vzrůst teplota, čímž se ruší jakýkoliv vývoj rozdílu teplot v předeřívací a rozpouštěcí zóně, to by však vyžadovalo použití více paliva v předeřívací zóně. Proto se zdá, že jakákoliv opatření, k udržování teploty v předeřívací a rozpouštěcí zóně by působila nepříznivě na ztekucovací reakci a snižovala by tepelnou účinnost procesu.

Při procesu produkovaný minerální zbytek sestává z hydrogenačního a z hydrokrakovacího katalyzátoru a z jejich recyklu uvnitř procesu ke vzrůstu jeho koncentrace, což vede ke vzrůstu reakční rychlosti, která má sklon přirozeně probíhat, čímž se snižuje potřebná doba prodlevy v rozpouštěcí zóně a/nebo se snižuje potřebný rozměr rozpouštěcí zóny. Minerální zbytek je suspendován v produkované suspenzi ve formě velmi malých částic o rozměru 1 až 20 mikrometrů; malá velikost částic pravděpodobně podporuje jejich katalytickou aktivitu. Recyklování katalytického materiálu silně snižuje množství potřebného rozpouštědla. Proto recyklování produkovaného minerálního zbytku v suspenzi s destilovaným kapalným rozpouštědlem ve vhodném množství pro vytváření vhodné rovnovážné katalytické aktivity podporuje tepelnou účinnost procesu.

Katalytické a jiné vlivy recyklovaného produkovaného minerálního zbytku mohou snižovat asi o polovinu nebo i více výtěžek normálně pevného ztekuceného uhlí ve ztekucovací zóně hydrokrakovací reakcí a mohou také navozovat zvýšené odstraňování síry a kyslíku. Jak vyplývá z obr. 1, 20 až 25 % 454 °C + uhlí poskytuje v podstatě maximální tepelnou účinnost kombinovaného ztekucovacího a zplynovacího procesu podle vynálezu. Podobného stupně hydrokrakování se nemůže uspokojivě dosáhnout, jestliže se teplota v rozpouštěcí zóně nechá vzrůstat bez omezování exotermními reakcemi probíhajícími v této zóně, protože by docházelo k nadměrnému koksování.

Použití venkovních katalyzátorů při ztekucovacím procese není ekvivalentní použití recyklovaného minerálního zbytku, jelikož by zavádění venkovního katalyzátoru zvyšovalo provozní náklady, proces by se

stával komplexnějším a tím by se snižovala účinnost procesu na rozdíl od použití vlastního katalyzátoru nebo katalyzátoru vytvářejícího se in situ. Proto způsob podle vynálezu nepotřebuje používat a nepoužívá venkovních katalyzátorů.

Jak již bylo uvedeno, křivka optimalizace tepelné účinnosti podle obr. 1 se vztahuje na optimalizaci tepelné účinnosti speciálně k získání normálně pevného ztekuceného uhlí a vyžaduje se, aby se veškeré získané normálně pevné ztekucené uhlí bez jakéhokoliv ztekuceného uhlí nebo uhlovodíkových plynů zavádělo do zplynovací zóny. Proto je nezbytné, aby jakákoliv jednotka mající popsanou křivku optimalizace účinnosti byla vybavena vakuovou destilační věží, s výhodou zároveň s destilační věží pracující za tlaku okolí, k dokonalému oddělení normálně pevného ztekuceného uhlí od ztekuceného uhlí a od plyných uhlovodíků. Samotná destilační věž, pracující za tlaku okolí, není schopna oddělit dokonale kapalný destilát od normálně pevného ztekuceného uhlí. Ve skutečnosti se popřípadě destilační věž, pracující za tlaku okolí, může z jednotky vypustit. Když se do zplynovací zóny zavádí ztekucené uhlí, dochází ke snížení účinnosti, jelikož na rozdíl od normálně pevného ztekuceného uhlí je ztekucené uhlí palivem premium. Ztekucené uhlí spotřebovává při své výrobě více vodíku než normálně pevné ztekucené uhlí. Tento navíc spotřebovaný vodík obsažený ve ztekuceném uhlí by přicházel nazmar v oxidační zóně a tato ztráta vodíku by pak představovala snížení účinnosti procesu.

Schéma provádění kombinovaného procesu podle vynálezu je na obr. 2.

Suché a práškové surové uhlí, které je jedinou uhelnou surovinou zaváděnou do procesu, se vede potrubím 10 do mísicí nádrže 12 pro suspenzi, kde se míchá s horkou recyklovanou suspenzí obsahující rozpouštědlo z procesu zaváděnou potrubím 14. Recyklovaná směs suspenze obsahující rozpouštědlo v množství 1,5 až 2,5 dílů hmotnostních suspenze na jeden díl uhlí v potrubí 16 se čerpá pístovým čerpadlem 18 a po přimísení recyklovaného vodíku, zaváděného potrubím 20 a upraveného vodíku, zaváděného potrubím 92 před průcho-dem válcovou předeřívací pecí 22 se z válcové předeřívací pece 22 zavádí potrubím 24 do rozpouštěče 26. Poměr vodíku ke z pracovanému uhlí je asi 1,24 m³/kg.

Teplota reakčních složek při výstupu z válcové předeřívací pece 22 je asi 371 až 404 °C. Při této teplotě je uhlí částečně rozpouštěno v recyklovaném rozpouštědle a právě začínají exotermní hydrogenační a hydrokrakovací reakce. Zatímco se postupně zvyšuje teplota ve válci válcové předeřívací pece 22, je v rozpouštěči 26 obecně rovnoměrná teplota a teplo, vyvíjející se při hydrokrakovacích reakcích v rozpouště-

či **26** zvyšuje teplotu reakčních složek na 449 až 466 °C. Chladicí vodík, zaváděný potrubím **28** se vstřikuje do rozpouštěče **26** na různých místech k řízení reakční teploty a ke zmírňování důsledků exotermních reakcí.

Výtok z rozpouštěče **26** se vede potrubím **29** do oddělovacího systému **30** pro páru a kapalinu. Proud horké páry odváděný z hlavy oddělovacího systému **30** se ochlazuje v řadě tepelných výměníků a v přídavném oddělovacím systému pro páru a kapalinu a odvádí se potrubím **32**. Kapalný destilát z tohoto oddělovacího systému se vede potrubím **34** do frakcionační jednotky **36** pracující za tlaku okolí. Nekondenzovaný plyn v potrubí **32** obsahuje nezreagovaný vodík, methan a jiné lehké uhlovodíky, plus sirovodík a kysličník uhlíčitý a vede se do jednotky pro odstraňování kyselých plynů **38** k odstranění sirovodíku a kysličníku uhlíčitého. Získá se sirovodík a převádí se na elementární síru, která se z procesu odvádí potrubím **40**. Část vyčištěného plynu se vede potrubím **42** pro další zpracování do kryogenní jednotky **44** k odstranění methanu a ethanu jakožto dálkového plynu, který se odvádí potrubím **46** a k odstranění propanu a butanu jakožto LPG, který se odvádí potrubím **48**. Vyčištěný vodík, s čistotou 90 %, v potrubí **50** se mísí se zbylým plynem po odstranění kyselých podílů v potrubí **52** a představuje recyklovaný vodík pro proces.

Kapalná suspenze z oddělovacího systému **30** pro páru a kapalinu se vede potrubím **56** a rozděluje se na dva hlavní proudy v potrubí **58** a **60**. V potrubí **58** je recyklovaná suspenze obsahující rozpouštědlo, normálně ztekucené uhlí a minerální zbytek jakožto katalyzátor. Nerecyklovaný podíl suspenze se vede potrubím **60** do frakcionační jednotky **36** pracující za tlaku okolí pro oddělení většiny produktů z procesu.

Ve frakcionační jednotce **36** pracující za tlaku okolí se při destilaci odvádí z hlavy těžký benzin potrubím **62**, střední destilát potrubím **64** a zbytek ze dna potrubím **66**. Zbytek ze dna se potrubím **66** zavádí do vakuové destilační věže **68**. Teplota produktu zaváděného do frakcionační jednotky **36** se normálně udržuje tak, aby byla dostatečně vysoká a aby nebylo nutné přídavné předehřívání kromě předehřívání na začátku operace. Směs palivového oleje z frakcionační jednotky **36** pracující za tlaku okolí v potrubí **64** a získaného středního destilátu z vakuové destilační věže **68** odváděná potrubím **70** představuje hlavní část topného oleje produkovaného procesem a odvádí se potrubím **72**. Produkt v potrubí **72** obsahuje destilát palivového oleje o teplotě varu 193 až 454 °C a jeho část se může recyklovat do mísicí nádrže **12** pro suspenzi potrubím **73** k řízení obsahu pevných látek v suspenzi zaváděné do procesu a k ří-

zení poměru uhlí k rozpouštědlu. Potrubím **73** vedený recyklovaný produkt přispívá pružnosti procesu tím, že umožňuje měnit poměr rozpouštědla k recyklované suspenzi, takže tento poměr není pevně daný pro daný proces materiálem zaváděným potrubím **58**. Potrubím **73** vedený recyklovaný produkt může také zlepšovat čerpatelnost suspenze.

Produkt ze dna vakuové destilační věže obsahuje veškeré normálně pevné ztekucené uhlí, nerozpuštěné organické látky a minerální podíl a je prost jakékoliv destilátové kapaliny a uhlovodíkových plynů; vede se potrubím **74** do zplynovače **76** k partiální oxidaci. Jelikož je zplynovač **76** uzpůsoben k přijímání a zpracovávání uhlovodíkové suspenze, nemá být zařazován žádný konverzní stupeň pro uhlovodíky mezi vakuovou destilační věž **68** a mezi zplynovač **76**, jako je například koksovací jednotka, který by rozrušoval suspenzi, takže by bylo nutné opětovné suspendování ve vodě. Množství vody, nutné pro suspendování koksu je větší, než množství vody obvykle nutné pro zplynovač, takže by se snižovala účinnost zplynovače množstvím tepla spotřebovávaného pro odpařování nadbytku vody.

Pro zplynovač **76** se připravuje dusíku prostý kyslík v kyslíkové jednotce **78** a zavádí se do zplynovače potrubím **80**. Pára se dodává do zplynovače **76** potrubím **82**. Veškerý minerální obsah do procesu zaváděného uhlí potrubím **10** se odvádí z procesu jakožto inertní struska potrubím **84**, které odvádí strusku ze dna zplynovače **76**.

Syntézní plyn se produkuje ve zplynovači **76** a jeho část se vede potrubím **86** do konverzního reaktoru **88** pro konverzi konverzní reakcí, při které pára a kysličník uhelnatý se převádějí na vodík a kysličník uhlíčitý, načež se v jednotce pro odstraňování kyselého plynu **89** odstraňuje sirovodík a kysličník uhlíčitý. Získaný vodík vyčištěný na 90- až 100% čistotu se pak stlačuje na provozní tlak kompresorem **90** a vede se potrubím **92** jakožto upravený vodík do válcové předehřívací pece **22** a do rozpouštěče **26**. Jak bylo shora uvedeno, vyvíjí se ve zplynovači **76** teplo, což se nepovažuje za spotřebu energie v rámci procesu, ale spíše za reakční teplo potřebné pro výrobu syntézního plynu jakožto reakčního produktu.

Rozhodujícím znakem vynálezu je, že množství syntézního plynu, produkovaného ve zplynovači **76**, je dostatečné nejen pro dodávání veškerého molekulárního vodíku pro proces, ale také pro dodávání bez methanačního stupně 5 až 100 % veškerého tepla a energie pro proces. Za tímto účelem se část syntézního plynu, která se nezavádí do konverzního reaktoru, vede potrubím **94** do jednotky **96** k odstraňování kyselého plynu, kde se z něho odstraňuje sirovo-

dík a kysličník uhličitý. Po odstranění sirovoříku splňuje syntézní plyn standardní požadavky z hlediska hygieny ovzduší, zatímco odstraněním kysličníku uhličitýho se zvyšuje tepelný obsah syntézního plynu, takže se může dosahovat jemnějšího řízení tepla, jestliže se syntézního plynu použije jakožto palivo.

Proud vyčištěného syntézního plynu se vede potrubím **98** do boileru **100**. Boiler **100** je vybaven prostředky pro spalování syntézního plynu jakožto paliva. Voda teče do boileru potrubím **102** a převádí se v boileru **100** na páru, která se odvádí potrubím **104** pro dodávání energie procesu, jako například k pohánění pístového čerpadla **18**. Oddělený proud syntézního plynu z jednotky **96** k odstraňování kyselého plynu se vede potrubím **106** do válcové předehřívací pece **22**, kde se ho využívá jakožto palivo. Syntézního plynu se může podobně používat v kterémkoliv jiném místě procesu vyžadujícím palivo. Jestliže syntézní plyn nesplňuje veškerou potřebu paliva pro proces, může se zbytek paliva a energie požadované procesem dodávat ve formě jakéhokoli nepřímého paliva připraveného přímo ve ztekucovací zóně. Jestliže je to ekonomičtější, může se určitá část energie nebo veškerá energie pro proces, která se neodvozuje od syntézního plynu, odvozovat od neznázorněného zdroje mimo proces, jako například od elektrické energie.

Přídavný syntézní plyn se může vést potrubím **112** do konverzního reaktoru **114** ke zvýšení poměru vodíku ke kysličníku uhelnatému z 0,6 na 3. Směs, obohacená vodíkem, se pak vede potrubím **116** do methanační jednotky **118** pro konverzi na dálkový plyn, který se vede potrubím **120** pro míšení s dálkovým plynem v potrubí **46**. Množství dálkového plynu, vztaženo na výhřevnou hodnotu, vedené potrubím **120** má být menší než množství syntézního plynu používaného jakožto provozní palivo vedené potrubím **98** a **106**, aby byly zajištěny výhody tepelné účinnosti podle vynálezu.

Část vyčištěného syntézního plynu se vede potrubím **122** do kryogenní separační jednotky **124**, kde se navzájem oddělují vodík a kysličník uhelnatý. Místo kryogenní separační jednotky se může použít adsorpční jednotky. Produkt, bohatý vodíkem, se odvádí potrubím **126** a může se mísit s upraveným vodíkem v potrubí **92** a pak se může nezávisle zavádět do ztekucovací zóny nebo se může prodávat jakožto produkt procesu. Produkt, bohatý kysličníkem uhelnatým se odvádí potrubím **128** a může se mísit se syntézním plynem používaným jakožto provozní palivo, v potrubí **98** nebo v potrubí **106** nebo se může prodávat nebo se může nezávisle používat jakožto provozní palivo nebo jakožto chemická surovina.

Obr. 2 ukazuje, že zplynovací sekce je při způsobu podle vynálezu dokonale zabudo-

vána do ztekucovací sekce. Veškerá surovina zaváděná do zplynovací sekce se odbírá ze ztekucovací sekce a veškerý plyný produkt nebo většina plyného produktu ze zplynovací sekce se spotřebovává v procesu buď jakožto reakční složka, nebo jakožto palivo.

Příklad 1

Surové bituminózní uhlí Kentucky se práškuje, suší a mísí s horkou suspenzí obsahující recyklované rozpouštědlo z procesu. Směs uhlí a recyklované suspenze s 1,5 až 2,5 hmotnostními díly suspenze na jeden díl uhlí se čerpá spolu s vodíkem vyhřátou předehřívací zónou do rozpouštěcí zóny. Množství vodíku se zřetelem na uhlí je 1,24 m³/kg.

Teplota reakčních složek ve výstupu z předehřívací zóny je asi 371 až 399 °C. V tomto bodu je uhlí částečně rozpuštěno v recyklované suspenzi a právě začínají exotermní hydrogenační a hydrokrakovací reakce. Teplo, vyvíjející se při těchto reakcích v rozpouštěcí zóně, dále zvyšuje teplotu reakčních složek na 438 až 466 °C. Ochlazovací vodík se vstříkuje na různých místech rozpouštěcí zóny ke snížení účinků exotermních reakcí.

Produkt z rozpouštěcí zóny se vede systémem pro rozdělení produktu, který zahrnuje destilační věž pracující za tlaku okolí a destilační věž pracující za vakua. 454 °C + zbytek z vakuové destilační věže představuje veškerý nerozpuštěný minerální zbytek plus veškeré normálně pevné ztekucené uhlí prosté ztekuceného uhlí a uhlovodíkových plynů a vede se do zplynovače profukovaného kyslíkem. Syntézní plyn, produkováný ve zplynovači, má poměr vodíku ke kysličníku uhelnatému asi 0,6 a vede se do konverzního reaktoru, kde se pára a kysličník uhelnatý převádějí na vodík a kysličník uhličitý, načež se vede do jednotky k odstraňování kyselých plynů, kde se z něho odstraní kysličník uhličitý a sirovořík.

Vodík o 94 % čistotě se pak stlačuje a zavádí se jako upravený vodík do předehřívací a rozpouštěcí zóny.

Při způsobu podle tohoto příkladu je množství uhlovodíkového materiálu, zaváděné do zplynovací zóny, dostatečné ke splnění požadavků procesu na vodík v to počítaje provozní ztráty vodíku, a k dodání 5 % veškeré energie požadované pro proces při přímém spalování v procesu. Zbylé požadavky procesu na energii jsou uspokojovány spalováním lehkých uhlovodíkových plynů a těžkého benzinu, produkovaných ve ztekucovací zóně a kupovanou elektrickou energií.

Při způsobu se zpracovává uhlí tohoto chemického složení:

bituminózní uhlí Kentucky	
% hmotnostní (vztažená na suché uhlí)	
uhlík	71,5
vodík	5,1
síra	3,2
dusík	1,3
kyslík	9,6
popel	8,9
vlhkost	—

Ve ztekucovací zóně vznikají dále uvedené produkty. Je jasné, že ztekucovací zóna produkuje jak kapalný, tak plynný produkt vedle 454 °C + zbytku obsahujícího popel. Hlavním produktem procesu je popel prostý topný olej obsahující 0,3 % hmotnostní síry, který je vhodný pro elektrárny a pro průmyslové závody.

Výtěžek hydrogenačního (rozpuštěcího) stupně

	% hmotnostní vztažená na hmotnost suchého uhlí
plyn C ₁ —C ₄	16,2
těžký benzin (193 °C)	11,6
destilát topného oleje (193 až 454 °C)	31,6
pevné ztekucené uhlí (454 °C +)	17,7
nerozpuštěné organické látky	5,4
minerální látky	9,3
sirovodík	2,1
kysličník uhelnatý + kysličník uhličitý	1,9
voda	7,8
amoniak	0,9
celkem	104,5
spotřeba vodíku (% hmotnostní)	4,5

V následující tabulce jsou uvedeny výtěžky produktů zbývajících pro prodej po odečtení paliva potřebného pro závod.

Výtěžek produktů

Rychlost zaváděného uhlí jakožto suroviny (přepočteno na sušinu)
(kg/d) $27,2 \times 10^6$

Produkty:	
dálkový plyn (mm ¹⁾ m ³ /d)	0,66
LPG (m ³ /d)	2563
těžký benzin (m ³ /d)	2874
destilát topného oleje (m ³ /d)	6497

¹⁾ mm znamená zde jakož i v ostatních tabulkách „milion“

V následující tabulce je uvedena zaváděná energie, odváděná energie a tepelná účinnost způsobu kombinovaného ztekucování a zplynování podle vynálezu.

Tepelná účinnost procesu	mm J . kg/d
Zavedeno	
uhlí (27,2 × 10 ⁶ kg/d)	809 768,98
elektrická energie (132 megawatů)*	33 075,72
celkem	842 844,70

Získáno	
dálkový plyn (1)	32 188,12
LPG	89 727,31
těžký benzin	137 213,99
destilát topného oleje	347 194,57
celkem	606 324,00

Tepelná účinnost (procenta) 71,9
* vztaženo na tepelnou účinnost elektrárny 34 %
(1) 48 525 J kg/m³

Tento příklad ukazuje, že v případě, kdy kombinovaný způsob ztekucování a zplynování pracuje tak, že množství uhlovodíkových látek, vedených ze ztekucovací zóny do zplynovací zóny, je úměrné tomu, aby se ve zplynovací zóně vyrábělo dostatek syntézního plynu k uspokojení požadavků procesu na vodík a jen asi 5 % celkových požadavků procesu na energii, je tepelná účinnost kombinovaného procesu 71,9 %.

Příklad 2

Kombinovaný způsob ztekucování a zplynování se provádí podobně, jako je popsáno v příkladu 1, a používá se stejného bituminózního uhlí Kentucky s tou výjimkou, že množství uhlovodíkových látek, zaváděné ze ztekucovací zóny do zplynovací zóny, je přizpůsobené tak, aby zplynovací zóna produkovala veškerý vodík potřebný pro proces plus syntézní plyn v množství kryjícím 70 % celkového požadavku procesu na energii při spalování syntézního plynu přímo v procesu.

Přehled produktů ze ztekucovací zóny:

	% hmotnostní vztažená na hmotnost suchého uhlí
plyn C ₁ až C ₄	12,8
těžký benzin (193 °C)	9,9
destilát topného oleje (193 až 454 °C)	28,8
nerozpuštěné organické látky	5,5
pevné ztekucené uhlí (454 °C +)	25,3
minerální látky	9,3
sirovodík	2,0
kysličník uhličitý + kysličník uhelnatý	1,8
voda	7,7
amoniak	0,7
celkem	103,8
spotřeba vodíku	3,8

V následující tabulce jsou uvedeny výtěžky produktů zbývajících pro prodej po odečtení paliva potřebného pro závod.

Výtěžek produktů

Rychlost zavádění uhlí jakožto suroviny (přepočteno na sušinu) (kg/d) $27,2 \times 10^6$

Produkty:

dálkový plyn (mm m ³ /d)	2,16
LPG (m ³ /d)	2026
těžký benzin (m ³ /d)	2453
destilát topného oleje (m ³ /d)	5921

V následující tabulce je uvedena zaváděná energie, odváděná energie a tepelná účinnost kombinovaného způsobu podle vý-
nálezu.

Tepelná účinnost procesu

	mm J . kg/d
Zavedeno	
uhlí ($27,24 \times 10^6$ kg/d)	809 768,98
elektrická energie (132 megawatů)	33 075,72
celkem	842 844,70

Získáno	
dálkový plyn ⁽¹⁾	106 193,99
LPG	70 895,08
těžký benzin	117 104,78
destilát topného oleje	316 434,15
celkem	610 628,00

⁽¹⁾ 48 525,01 J kg/m³

Tepelná účinnost (procenta) 72,4

Tepelná účinnost 72,4 % podle tohoto příkladu je větší než 71,9 % tepelné účinnosti podle příkladu 1, přičemž se při způsobu podle obou těchto příkladů používá téhož bituminózního uhlí Kentucky, přičemž tento rozdíl je 0,5 %. Je zřejmé, že se vyšší tepelné účinnosti dosahuje, jestliže zplynovací zóna dodává veškerý vodík pro proces plus 70 % na rozdíl od 5 % energie požadované procesem. Připomíná se, že provozní zařízení s kapacitou pro zaváděné uhlí podle tohoto zařízení vykazuje při 0,5% rozdílu tepelné účinnosti roční úspory okolo 5 miliónů dolarů.

Příklad 3

Používá se kombinovaného ztekucovacího a zplynovacího procesu, jako je popsán v příkladu 2, a stejného bituminózního uhlí Kentucky s tou výjimkou, že se veškerý syntézní plyn produkovaný v nadbytku množství potřebného pro vodík potřebný pro proces methanuje pro prodej. Veškeré palivo

pro proces je dodáváno ve formě C₁ až C₂ plynu, produkovaného ve ztekucovací zóně.

Přehled produktů ze ztekucovací zóny:

% hmotnostní vztažená na hmotnost suchého uhlí

plyn C ₁ až C ₄	12,8
těžký benzin (193 °C)	9,9
destilát topného oleje (193 až 454 °C)	28,8
pevné ztekucené uhlí (454 °C +)	25,3
nerozpuštěné organické látky	5,5
minerální látky	9,3
sirovodík	2,0
kysličník uhelnatý + kysličník uhličitý	1,8
voda	7,7
amoniak	0,7
celkem	103,8
spotřeba vodíku	3,8

V následující tabulce jsou uváděny výtěžky produktů zbývajících pro prodej po odečtení paliva potřebného pro závod.

Výtěžek produktů

Rychlost zavádění uhlí jakožto suroviny přepočteno na sušinu (kg/d) $27,2 \times 10^6$

Produkty:

dálkový plyn (mm m ³ /d)	2,21
LPG (m ³ /d)	2026
těžký benzin (m ³ /d)	2453
destilát topného oleje (m ³ /d)	5921

V následující tabulce je uvedena zaváděná energie, odváděná energie a tepelná účinnost kombinovaného způsobu podle vý-
nálezu.

Tepelná účinnost procesu

	mm J . kg/d
Zavedeno	
uhlí ($27,2 \times 10^6$)	809 768,98
elektrická energie (132 megawatů)	33 075,72
celkem	842 844,70

	mm J . kg/d
Získáno	
dálkový plyn ⁽¹⁾	85 276,74
LPG	70 895,08
těžký benzin	117 104,78
destilát topného oleje	316 434,15
celkem	589 710,75

Tepelná účinnost (procenta) 70,0

⁽¹⁾ 38 539,5 J . kg/m³

Zatímco při způsobu podle příkladu 1 a 2 je tepelná účinnost 71,9 a 72,4 % pro pří-

pady, kdy nadbytek vyrobeného syntézního plynu je množstvím potřebným pro získání vodíku pro proces a zbytek syntézního plynu se využívá jakožto palivo pro proces, jeví se tepelná účinnost 70,0 % podle tohoto příkladu jakožto nevýhodná, jelikož se vyrábí nadbytek syntézního plynu, který se musí zhodnocovat hydrogenací na obchodní prodejné palivo místo aby se spalil přímo v závodě.

Příklad 4

Provádí se kombinované ztekucování a zplynování podobně, jako je popsáno v příkladu 1, s tou výjimkou, že se používá bituminózního uhlí z žíly West Virginia Pittsburgh. Množství uhlovodíkového materiálu, zaváděné ze ztekucovací zóny do zplynovací zóny je upraveno tak, aby zplynovací zóna produkovala veškerý vodík potřebný pro proces a pro ztráty vodíku při procesu plus množství syntézního plynu k dodání 5 % celkové potřebné energie pro proces při přímém spalování v procesu.

Při způsobu se zpracovává uhlí tohoto chemického složení:

Uhlí ze žíly West Virginia Pittsburgh

	% hmotnostní (vztahená na suché uhlí)
uhlík	67,4
vodík	4,6
síra	4,2
dusík	1,2
kyslík	7,5
popel	15,1

Přehled produktů ze ztekucovací zóny

	% hmotnostní vztahená na hmotnost suchého uhlí
plyn C ₁ až C ₄	17,5
těžký benzin (193 °C)	10,6
destilát topného oleje (193 až 454 °C)	26,3
pevné ztekucené uhlí (454 °C +)	18,0
nerozpuštěné organické látky	6,8
minerální látky	15,1
sirovodík	3,0
kysličník uhelnatý + kysličník uhlíčitý	1,2
voda	5,7
amoniak	0,5
celkem	104,7
spotřeba vodíku	4,7

V následující tabulce jsou uváděny výtěžky produktů zbývajících pro prodej po odečtení paliva potřebného pro závod.

Výtěžek produktů

Rychlost zaváděný uhlí jakožto suroviny (přepočteno na sušinu) (kg/d) $27,2 \times 10^6$

Produkty:	
dálkový plyn (mm m ³ /d)	0,74
LPG (m ³ /d)	2769
těžký benzin (m ³ /d)	2626
destilát topného oleje (m ³ /d)	5407

V následující tabulce je uvedena zavedená energie, odváděná energie a tepelná účinnost kombinovaného způsobu podle vynálezu.

Tepelná účinnost procesu	mm J . kg/d
Zavedeno	
uhlí ($27,2 \times 10^6$ kg/d)	768 382,47
elektrická energie (132 megawatů)	33 075,72
celkem	801 458,19

Získáno	mm J . kg/d
dálkový plyn	36 052,53
LPG	96 903,49
těžký benzin	125 386,28
destilát topného oleje	288 964,56
celkem	547 306,86

Tepelná účinnost (procenta) 68,3

Příklad 5

Jiný kombinovaný ztekucovací a zplynovací způsob se provádí podobně, jako je popsáno v příkladu 4, za použití téhož bituminózního uhlí ze žíly West Virginia Pittsburgh s tou výjimkou, že množství uhlovodíkového materiálu, zaváděného ze ztekucovací zóny do zplynovací zóny, je takové, že zplynovací zóna produkuje veškerý vodík, potřebný pro proces plus syntézní plyn k dodání 37 % veškeré energie potřebné pro proces při přímém spalování tohoto syntézního plynu při procesu.

Přehled produktů ze ztekucovací zóny

	% hmotnostní vztahená na hmotnost suchého uhlí
plyn C ₁ až C ₄	16,0
těžký benzin (193 °C)	9,8
destilát topného oleje (193 až 454 °C)	25,1
pevné ztekucené uhlí (454 °C +)	21,7
nerozpuštěné organické látky	6,5
minerální látky	15,1

sirovodík	2,9
kysličník uhelnatý + kysličník uhličitý	1,3
voda	5,4
amoniak	0,4
celkem	104,2
spotřeba vodíku	4,2

V následující tabulce jsou uváděny vý-
těžky produktů zbývajících pro prodej po
odečtení paliva potřebného pro závod.

Výtěžek produktů
Rychlost zavádění uhlí jakožto
suroviny (přepočteno na sušinu)
(kg/d) $27,2 \times 10^6$

Produkty:	
dálkový plyn (mm m ³ /d)	1,83
LPG (m ³ /d)	2200
těžký benzin (m ³ /d)	2428
destilát topného oleje (m ³ /d)	5160

V následující tabulce je uvedena zavede-
ná energie, odváděná energie a tepelná ú-
činnost kombinovaného způsobu podle vy-
nálezu.

Tepelná účinnost procesu	mm J. kg/d
Zavedeno	
uhlík ($27,2 \times 10^6$)	768 382,47

elektrická energie (132 megawatů)	33 075,72
celkem	801 458,19

mm J. kg/d

Získáno	
dálkový plyn	89 258,39
LPG	76 999,44
těžký benzin	115 924,11
destilát topného oleje	275 780,32

celkem 557 962,26

Tepelná účinnost (procenta) 69,6

Tepelná účinnost při způsobu podle to-
hoto příkladu je vyšší než tepelná účin-
nost při způsobu popsaném v příkladu 4,
přičemž se při způsobu podle obou těch-
to příkladů používá stejného uhlí z pitts-
burghské žíly, rozdíl tepelné účinnosti je
1,3 %. Vyšší tepelná účinnost podle tohoto
příkladu ukazuje výhody dodávání do zply-
novače dostatečného množství 454 °C + zte-
kuceného uhlí, aby zplynovač dodával veš-
kerý vodík potřebný pro proces plus výhod-
nější 37 % než 5 % veškeré potřebné ener-
gie pro proces za přímého spalování syn-
tézního plynu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob kombinovaného ztekucování a
zplynování bituminózního uhlí, popřípadě
subbituminózního uhlí nebo lignitu, při kte-
rém se zavádí minerální látky obsahující bi-
tuminózní uhlí, popřípadě subbituminózní
uhlí nebo lignit, vodík, recyklované rozpuš-
tění kapalné rozpouštědlo, recyklovaný pro-
dukt z uhlí o teplotě tání nad 454 °C a re-
cyklovaný minerální zbytek do zóny pro
ztekucování uhlí ke ztekucování uhlovodí-
kového materiálu k oddělení od minerální-
ho zbytku a k hydrokrakování uhlovodíko-
vého materiálu za vzniku směsi obsahují-
cí uhlovodíkové plyny, ztekucený kapalný
produkt z uhlí a produkt z uhlí o teplotě
tání nad 454 °C a suspendovaný minerální
zbytek, destilující kapalina a uhlovodíkové
plyny se oddělí od suspenze obsahující pro-
dukt z uhlí o teplotě tání nad 454 °C, roz-
pouštědlo a minerální zbytek, část této sus-
penze se recykluje do ztekucovací zóny, zby-
tek suspenze se zavádí do destilační zóny
zahrnující vakuovou destilační věž pro des-
tilaci, suspenze ze dna této vakuové desti-
lační věže, obsahující v podstatě veškerý
produkt z uhlí o teplotě tání nad 454 °C a
minerální zbytek ze ztekucovací zóny a v
podstatě prostá ztekuceného kapalného pro-
duktu z uhlí a uhlovodíkových plynů se za-
vádí do zplynovací zóny, která zahrnuje oxi-
dační zónu pro konverzi uhlovodíkového

materiálu na syntézní plyn, část syntézní-
ho plynu se převádí konverzí na plyn bo-
hatý vodíkem, který se zavádí do ztekuc-
ovací zóny jakožto reakční vodík k uspo-
kojení požadavku procesu na vodík, vyznače-
ný tím, že se do zplynovací zóny zavádí
větší množství produktu z uhlí o teplotě tá-
ní nad 454 °C, než jakého je zapotřebí k
uspokojení požadavků procesu na vodík pro
ztekucovací zónu a toto větší množství pro-
duktu z uhlí o teplotě tání nad 454 °C se
využívá pro zvýšení tepelné účinnosti pro-
cesu tak, že se nadbytek produkovaného
syntézního plynu spaluje jako palivo přímo
v procesu, přičemž nadbytek produktu z
uhlí o teplotě tání nad 454 °C v suspenzi
zaváděné do zplynovací zóny, potřebný ja-
kožto palivo, se řídí pro bituminózní uhlí
vztahem:

$$R = 13 + (8 - O) - 3 (Fe - 1,5)$$

a pro subbituminózní uhlí nebo lignit vztahem:

$$R = 13 + (18 - O) - 3 (Fe - 0,5)$$

kde znamená

Fe železo obsažené v uhlí v % hmotnost-
ních,

O kyslík obsažený v uhlí v % hmotnostních,

R výtěžek produktu z uhlí o teplotě tání nad 454 °C v nadbytku nad produktem z uhlí o teplotě tání nad 454 °C potřebného pro splnění požadavků procesu na reakční vodík, přičemž je výtěžek vyjádřen v % hmotnostních suchého zavedeného uhlí a

hodnota spalného tepla tohoto nadbytku syntézního plynu je 5 až 100 % celkové energie potřebné pro proces, přičemž se nadbytek syntézního plynu spaluje v procesu jakožto palivo.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím že se zbytek minerálních látek odstraňuje ze zplynovací zóny ve formě strusky.

2 listy výkresů



