



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 12.12.74 (P. 176405)

Pierwszeństwo: 12.12.73 Stany Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 01.12.75

Opis patentowy opublikowano: 30.12.1977

MKP C10g 1/06

Int. Cl.²
C10G 1/06

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: The Lummus Company, Bloomfield (Stany Zjed-
noczone Ameryki)

Sposób wytwarzania surowego oleju syntetycznego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania surowego oleju syntetycznego przez hydrouplynnianie węgla w obecności rozpuszczalnika.

Węgiel może być przetwarzany w wysokowartościowe produkty przez poddawanie go ekstrakcji rozpuszczalnikowej, ewentualnie z wodorem, dla wytworzenia mieszaniny ekstraktu węgla i nierozpuszczalnej pozostałości węgla.

Dotychczasowe próby opracowania skutecznego przemysłowego procesu przetwarzania węgla na produkty typu ropy naftowej nie były uwieńczone powodzeniem na skutek trudności napotykanych w zakresie wydajnego i skutecznego oddzielania nierozpuszczalnych pozostałości oraz skutecznego dodawania wodoru do ubogiego w wodór węgla. Na przykład, dla przetworzenia węgla bitumicznego o dużej zawartości części lotnych w syntetyczny olej surowy, stosunek atomowy wodoru do węgla musiał ulegać zwiększeniu z około 0,79 do około 1,8.

Celem wynalazku było opracowanie ulepszonych procesu wytwarzania syntetycznego surowca oleju z węgla.

Według wynalazku syntetyczny surowy olej wytwarza się z węgla na drodze wstępnego uwodorniania węgla w obecności rozpuszczalnika węgla dla przeprowadzenia go w stan ciekły, przy użyciu takiej jedynie części wodoru, która wymagana jest dla wytworzenia syntetycznego surowego oleju i zostaje zużyta podczas wstępnego uwodorniania. Zużycie wo-

2

doru na tym etapie jest nie większe niż 475 Nm³/tonę węgla wolnego od wilgoci i popiołu.

Wstępne uwodornianie przeprowadza się w celu upłynnienia węgla i/lub zapewnienia optymalnego odpopielenia. Uplynniony węgiel powstały z wstępnego uwodorniania jest następnie odpopielany. Odpopielanie przeprowadza się na drodze osadzania grawitacyjnego nierozpuszczonych substancji w celu oddzielenia ich w ten sposób przed dalszym prze-
robem produktu płynnego. W tym celu do strefy osadzania grawitacyjnego wprowadza się upłynniony węgiel zawierający substancje nierozpuszczalne oraz ciecz aktywującą to osadzanie, stanowiącą ciekły wę-
głowodór, przy czym ciecz aktywująca składa się co
najmniej w 5% objętościowych z frakcji o tempera-
turze wrzenia co najmniej 120°C i w 95% objętości-
owych z frakcji o temperaturze wrzenia nie niższej
niż 180°C i nie wyższej niż 400°C, o współczynni-
ku K, zdefiniowanym poniżej, wynoszącym 9,75
i wyższym od współczynnika K rozpuszczalnika.

W obecności cieczy aktywującej następuje grawi-
tacyjne osadzanie substancji nierozpuszczonych. Faktycznie wolny od popiołu upłynniony węgiel pod-
daje się następnie drugiemu uwodornieniu, w którym
dodaje się wystarczającą ilość wodoru dla otrzymania syntetycznego surowego oleju. Tak więc dostar-
czanie wodoru dla wytworzenia syntetycznego su-
rowego oleju z węgla, prowadzi się w dwóch etapach
z odpopielaniem ciekłego węgla pomiędzy dwoma
etapami i z wykorzystaniem pierwszego etapu dla

przeprowadzenia węgla w stan upłynniony przez uwodornienie.

Wstępne uwodornianie węgla w obecności rozpuszczalnika węgla może być ewentualnie prowadzone wobec katalizatora, z tym, że proces katalityczny uwodorniania jest korzystniejszy. Przykładami stosowanych katalizatorów są molibdenian kobaltowy, molibdenian niklowy, siarczek wolframowo-niklowy, siarczek wolframu itd., zazwyczaj są one osadzone na tlenku glinowym lub glinokrzemianach. Korzystnie molibdenian niklowy lub kobaltowy osadzony jest na tlenku glinowym lub glinokrzemianach. Katalityczny proces upłynnienia węgla może być przeprowadzony znanym sposobem np. przez dodawanie katalizatora w postaci proszku, na katalizatorze stacjonarnym, w katalizatorze fluidalnym lub we wrzącym złożu korzystnie z przepływem do góry złoża fluidalnego lub wrzącego.

Wstępne traktowanie wodorem na ogół przeprowadza się w temperaturze 345—485°C, korzystnie 400—455°C, przy ciśnieniu roboczym około 35 kG/cm², do 280 kG/cm² nadciśnienia; przy ciśnieniu cząstkowym wodoru około 35 do 210 kG/cm² ciśnienia bezwzględnego i szybkości objętościowej przepływu cieczy około 0,5—4,0 godzina⁻¹.

Powyższe warunki stanowią tylko ilustrację, natomiast dobór warunków optymalnych zależy od konkretnych warunków, od surowca itp.

Jak podano powyżej, wstępne uwodornianie przeprowadza się w celu upłynnienia węgla i stosownie do tego zużycie wodoru limitowane jest w pierwszym etapie do ilości nie większej niż 475 Nm³/tonę wolnego od wilgoci i popiołu węgla, korzystnie nie większym niż 378 Nm³/tonę wolnego od wilgoci i popiołu węgla. Na ogół zużycie wodoru w pierwszym etapie wynosi 125—380 Nm³/tonę wolnego od wilgoci i popiołu węgla.

W sposobie według wynalazku nierozpuszczalny materiał oddziela się od upłynnionego węgla przy użyciu ciekłego aktywatora. Posiada on stopień aromatyczności mniejszy od aromatyczności rozpuszczalnika przeprowadzającego węgiel w stan ciekły. Dodatek ciekłego aktywatora zapoczątkowuje i przyspiesza oddzielanie się nierozpuszczalnego materiału. W wyniku tego otrzymuje się ekstrakt ciekłego węgla faktycznie wolny od nierozpuszczalnego materiału.

Jako ciecz aktywująca, którą stosuje się dla wzmoczenia i pobudzania oddzielania się nierozpuszczalnego materiału z przeprowadzonego w stan ciekły węgla, stosuje się ciekły węglowodór posiadający charakterystyczny współczynnik K o wartości co najmniej około 9,75 korzystnie co najmniej około 11,0 obliczony ze wzoru

$$K = \frac{\sqrt[3]{T_B}}{G}$$

w którym T_B oznacza molarną przeciętną temperaturę wrzenia cieczy w stopniach Rankina, a G oznacza ciężar właściwy cieczy (15°C/15°C).

Charakterystyczny współczynnik K jest wskaźnikiem aromatyczności/parafinowości węglowodorów i frakcji ropy naftowej, opracowanym przez Watsona i Nelsona Ind. Eng. Chem. 25, 880, (1933), z tym,

że większość materiałów parafinowych posiada wyższe wartości charakterystycznego współczynnika K.

W sposobie według wynalazku stosuje się ciecz aktywującą, która posiada charakterystyczny współczynnik K ponad 9,75 i która jest mniej aromatyczna od rozpuszczalnika przeprowadzającego węgiel w stan ciekły; to znaczy, że charakterystyczny współczynnik K cieczy aktywującej posiada wartość, która jest na ogół o co najmniej 0,25 większa od charakterystycznego współczynnika rozpuszczalnika przeprowadzającego węgiel w stan ciekły.

W poniższym zestawieniu podano charakterystyczne współczynniki K dla różnych materiałów:

15	antracen	8,3
	naftalen	8,4
	destylat smoły węglowej frakcja 218—258°C	8,8
	destylat smoły węglowej frakcja 285—485°C	9,1
	destylat smoły węglowej frakcja 315—485°C	9,0
20	destylat smoły węglowej frakcja 205—230°C	9,4
	benzen	9,8
	czterowodoronaftalen	9,8
	ortoksylen	10,3
	dziesięciowodoronaftalen	10,6
25	cykloheksan	10,0
	nafta wrząca w zakresie temperatur 218—258°C	11,9
	n-dodecylo-benzen	12,0
	oligomery propylenu (pięcioczłonowe)	12,2
	ceten	12,8
30	trójdekan	12,8
	n-heksan	12,9
	heksadekan lub cetan	13,0

Ciecz stosowana do zapoczątkowania i przyspieszenie oddzielania się nierozpuszczalnego materiału charakteryzuje się tym, że jej 5% objętościowych stanowi frakcja o temperaturze destylacji co najmniej około 120°C i 95% objętościowych o temperaturze destylacji co najmniej około 175°C i nie większą od około 400°C. Korzystnie ciecz aktywująca posiada 5% objętościowych frakcji o temperaturze destylacji co najmniej około 155°C, korzystnie co najmniej około 205°C. Temperatura destylacji frakcji stanowiącej 95% objętościowych korzystnie nie powinna być większa od około 315°C. Najbardziej preferowana ciecz aktywująca posiada 5% objętościowych frakcji o temperaturze destylacji co najmniej około 218°C i 95% objętościowych frakcji o temperaturze destylacji nie większej od około 260°C. Zrozumiałym jest, że ciecz aktywująca może być węglowodorem, np. czterowodoronaftalenem, w tym przypadku całość posiada taką samą temperaturę destylacji, tzn. że węglowodór posiada jedną temperaturę wrzenia. W takim przypadku, temperatura wrzenia węglowodoru musi wynosić co najmniej około 175°C, dla spełnienia wymogu co do 5% objętościowych frakcji o temperaturze destylacji co najmniej około 120°C i 95% objętościowych o temperaturze destylacji co najmniej około 175°C. Korzystnie ciecz aktywująca winna być zestawem lub mieszaniną węglowodorów, których temperatury destylacji 5% objętościowych i 95% objętościowych nie są jednakowe.

Temperatury destylacji obu frakcji mogą być oznaczane według norm ASTM nr D86—67 lub nr 1160, z których pierwsza jest preferowana dla cieczy po-

siadających 95% objętościowych o temperaturze destylacji poniżej 315°C, a druga dla cieczy o temperaturze destylacji powyżej 315°C. Określanie temperatur jest dobrze znane i można je przeprowadzić dowolnym sposobem.

Należy jednakże rozumieć, że podane temperatury korygowane są do ciśnienia atmosferycznego.

Reprezentatywnymi przykładami cieczy mogą być: nafta lub frakcja nafty z parafinowych lub mieszanych zagęszczonych surowych olejów; średnie destylaty, lekkie oleje gazowe i frakcje oleju gazowego z parafinowych lub mieszanych zagęszczonych surowych olejów; alkilobenzeny zawierające dziesięć lub więcej atomów węgla; w bocznych łańcuchach, węglowodory parafinowe zawierające powyżej 12 atomów węgla; białe oleje lub frakcje białego oleju, pochodzące z surowych olejów; alfa olefiny zawierające więcej aniżeli 12 atomów węgla; całkowicie uwodoronione naftaleny i podstawione naftaleny; oligomery propylenowe (pięcio członowe i wyższe); czterowodoronaftaleny, frakcje benzyny ciężkiej itp. Najbardziej korzystnymi cieczami są frakcje nafty, białe oleje, całkowicie uwodornione naftaleny i podstawione naftaleny oraz czterowodoronaftaleny.

Ilość ciekłego aktywatora stosowanego do wzmacniania i pobudzania oddzielania się substancji nierozpuszczalnych od upłynnionego węgla jest różna w zależności od stosowanej cieczy, rozpuszczalnika węgla, węgla użytego jako materiał wyjściowy i sposobu przeprowadzenia go w stan ciekły.

Jest oczywiste, że ilość ciekłego aktywatora powinna być jak najmniejsza w celu zmniejszenia całkowitych kosztów procesu. Stwierdzono, że przez stosowanie cieczy o regulowanej aromatyczności, pożądanego oddzielanie nierozpuszczalnego materiału winno być przeprowadzone przy użyciu małej ilości ciekłego aktywatora. Na ogół, stosunek wagowy ciekłego aktywatora do roztworu węgla winien znajdować się w granicach od około 0,2 : 1 do około 3,0 : 1, korzystnie od około 0,3 : 1 do około 2,0 : 1 a najkorzystniej od około 0,3 : 1 do około 1,5 : 1. Stosując preferowaną ciecz aktywującą, którą jest frakcja nafty posiadająca 3% i 95% objętościowych o temperaturach destylacji odpowiednio 218°C i 260°C, stosunki wagowe cieczy aktywującej do roztworu węgla rzędu 0,4 : 1 do 0,6 : 1 są szczególnie korzystne. Zrozumiałym jest jednakże, że mogą być stosowane większe ilości ciekłego aktywatora ale stosowanie takich większych ilości jest nieekonomiczne. Ponadto stosowanie nadmiernej ilości ciekłego aktywatora może powodować wytrącanie się lub oddzielanie nadmiernej ilości połączonych produktów pochodnych węgla z ekstraktu węgla.

Bardziej szczegółowo, jeśli ilość stosowanego ciekłego aktywatora zostaje zwiększona, oddziela się większa ilość popiołu z roztworu węgla, lecz takiemu zwiększonemu oddzielaniu się popiołu towarzyszy zwiększone oddzielanie się połączonych produktów pochodnych węgla z jego roztworu. Przez zastosowanie ciekłych aktywatorów, nie tylko można stosować mniejsze ilości rozpuszczalnika lecz ponadto, popiół może być skutecznie oddzielany z roztworu węgla; np. w ilościach większych od 99% bez nadmiernej straty połączonych produktów pochodnych węgla.

Bardziej szczegółowo, węgiel taki jak węgiel bitumiczny w przeliczeniu na węgiel wolny od wilgoci i popiołu może zawierać od około 5% do około 10% nierozpuszczalnego materiału takiego jak fuzyt i stosownie do tego strata w procesie wynosi od około 5% do około 10% węgla wolnego od popiołu i wilgoci.

W odzysku produktów pochodnych węgla za pomocą procesu rozpuszczania, potencjalna strata produktu mierzona jest ilością frakcji 400°C + produkt, który nie został odzyskany z węgla, w którym znajduje się frakcja, zawierająca nierozpuszczalny materiał, taki jak fuzyt, który nie może być odzyskany z pozostałego stałego produktu odpopielania węgla.

Stosownie do niniejszego wynalazku, na bazie węgla wolnego od popiołu i wilgoci, strata produktu 400°C + dodatki (na bazie wolnej od popiołu) może być utrzymana na poziomie wartości nie większej od około 30% wagowych, korzystnie nie większej od około 25% wagowych. Na ogół, strata frakcji 400°C + produkty, na bazie węgla wolnego od popiołu i wilgoci, wynosi od około 10% do około 25% wagowych. Ponadto produkt węglowy netto (ekstrahowana materia węglowa, wyłączając ciecz aktywującą, rozpuszczalnik i gaz), zwany czasami dalej „produktem węglowym” zawiera mniej od około 0,5% wagowych nierozpuszczalnego materiału. Ilość nierozpuszczalnego materiału, dopuszczalna w produkcie węglowym, zależy od norm dla wyrobu, według których odpopielenie regulowane jest w celu zapewnienia wymaganych własności. Na bazie gatunku węgla Illinois nr 6, wytwarzanie produktu węglowego posiadającego mniej niż 0,05% wagowych nierozpuszczalnego materiału, odpowiada usunięciu 99 + % popiołu, lecz jest oczywiste, że procent usuniętego popiołu, aby otrzymać produkt węglowy zawierający pożądaną minimalną ilość nierozpuszczalnego materiału, zależy od początkowej zawartości popiołu w węglu.

Tak więc, stosownie do niniejszego wynalazku, ciekły aktywator dodawany jest do roztworu węgla w ilości, jak powyżej opisano, zapewniającej otrzymanie produktu węglowego, w którym nierozpuszczalny materiał obecny jest w ilości mniejszej od około 10% do około 25% wagowych wolnego od popiołu i wilgoci węgla, to jest od około 70% do około 90% wagowych wolnego od popiołu i wilgoci węgla jest odzyskiwana w postaci albo gazu albo ciekłego paliwa.

Ciekły aktywator może być także przygotowany przez zmieszanie materiału posiadającego charakterystyczny współczynnik poniżej 9,75 z materiałem posiadającym charakterystyczny współczynnik powyżej 9,75, zapewniając mieszaninę posiadającą charakterystyczny współczynnik powyżej 9,75 i właściwości wrzenia, jak opisano powyżej. Stosowanie zmieszanych materiałów jest dogodnym sposobem regulacji charakterystycznego współczynnika. Ewentualnie ciekły aktywator może być aktywatorem miejscowym, który jest wytwarzany przez obróbkę wodorem części odzyskanego produktu węglowego.

Oddzielanie nierozpuszczalnego materiału od ekstraktu węgla jest na ogół przeprowadzane w temperaturze od około 148°C do około 315°C, korzystnie od około 175°C do około 260°C i przy ciśnieniu od

około 0 kG/cm² nadciśnienia do około 35 kG/cm², korzystnie przy ciśnieniu od około 0 kG/cm² nadciśnienia do około 210 kG/cm².

Zrozumiałym jest, że stosowane mogą być wyższe ciśnienia, lecz niższe ciśnienia są korzystniejsze. Nierozpuszczalny materiał korzystnie oddziela się na drodze osadzania grawitacyjnego, przy czym istotnie wolny od substancji nierozpuszczalnych ekstrakt węglowy odzyskuje się jako produkt górny i nierozpuszczalny materiał jako produkt dolny. W osadzaniu grawitacyjnym ilość produktu dolnego powinna być minimalizowana celem zmniejszenia straty bardziej ciężkich produktów w warstwie dolnej. Ilość odbieranego produktu dolnego winna być ustalona przez prowadzącego proces. Zazwyczaj, wielkość ta wynosi od około 20 do około 25% wagowych całego surowca (produkt powstały z przeprowadzenia węgla w stan ciekły i ciecz aktywująca). Czas trwania takiego osadzania wynosi na ogół od około 0,5 do około 6 godzin, korzystnie od około 0,5 do 3,0 godzin. Pomińmy, że popiół oddziela się z roztworu upłynnionego węgla stosując ciecz aktywującą, jak opisano powyżej, zrozumiałym jest, że usuwanie popiołu może być przeprowadzane za pomocą innych technik takich jak filtracja, odwirowywanie itd., z tym, że nie uzyskuje się tak dobrych wyników.

Całość lub część upłynnionego węgla wolnego od popiołu stosuje się następnie jako surowiec do drugiego etapu obróbki wodorem dla wytworzenia syntetycznego surowca oleju. Na ogół, surowiec przeznaczony do drugiego etapu obróbki wodorem składa się netto z frakcji 148°C + upłynniony węgiel wolny od popiołu, lecz zrozumiałym jest, że tylko część frakcji 148°C + produkt netto wolny od popiołu może być użyty jako surowiec i że taka część może składać się ze składników, które wrą powyżej całej frakcji 148°C + obszar produktu węglowego lub tylko powyżej tego obszaru.

Wolny od popiołu, upłynniony węgiel poddawany jest następnie drugiemu etapowi uwodorniania, w którym surowiec jest uwodorniony i/lub hydrokrakowany dla wytworzenia syntetycznego surowca oleju. W drugim etapie obróbki wodorem, zużycie wodoru wynosi około 235—635 Nm³/tonę wolnego od wilgoci i popiołu wyjściowego surowca węglowego z zużyciem jednostkowym wodoru, zależnym od pożądanego przeciętnego atomowego wodoru do węgla w syntetycznym surowym oleju. Tak więc, na przykład, jeśli wymagany jest surowy olej posiadający przeciętny stosunek atomowy wodoru do węgla rzędu 1,8, zużycie wodoru wynosi zazwyczaj około 480—635 Nm³/tonę wyjściowego wolnego od wilgoci i popiołu węgla. Jeżeli wymagany jest niższy przeciętny stosunek atomowy węgla do wodoru, zużycie wodoru wyniesie 235—480 Nm³/tonę wyjściowego wolnego od wilgoci i popiołu węgla. Zużycie wodoru jest łatwe do regulacji przez nastawienie szybkości objętościowej i/lub temperatury, a dobór optymalnych warunków ustala prowadzący proces.

Obróbka wodorem przeprowadzana jest w obecności odpowiedniego katalizatora, takiego jak metale z grup bocznych od V do VIII układu okresowego. Korzystnym katalizatorem jest katalizator zawierający tlenek lub siarczek metalu z grupy VI, np. molibden, połączony z tlenkiem lub siarczkiem meta-

lu z grupy przejściowej, takiego jak kobalt lub nikiel. Jako reprezentatywne przykłady wymienić można: molibdenian kobaltowy lub niklowy na tlenku glinowym lub glinokrzemianach, siarczek wolframo-wo-niklowy na tlenku glinowym lub glinokrzemianach i podobne. Szczególnie korzystny jest katalizator o podwójnym działaniu, który posiada dobrą aktywność uwodorniania względem aromatycznych związków jedno- i wielopierścieniowych i także zapewnia krakowanie i/lub hydrokrakowanie, szczególnie, gdy preferowane są produkty lżejsze. Uwodornianie można także przeprowadzić w szeregu reakcji obróbki wodorem, przy użyciu różnych katalizatorów. Na przykład, pierwszy szereg reakcji może zachodzić przy użyciu katalizatora odsiarczającego/denitryfikującego, a drugi szereg — katalizatora uwodorniającego z szlachetnego metalu z odpowiednim stopniem aktywności hydrokrakowania.

Drugi etap obróbki wodorem jest zazwyczaj przeprowadzany w temperaturze 258°C—282°C, korzystnie 315°C—455°C i przy ciśnieniach roboczych 35—350 kG/cm² nadciśnienia korzystnie 70—210 kG/cm² nadciśnienia, szybkości objętościowej przepływu cieczy/godzinę od 0,5 do 4,0 godzina⁻¹, korzystnie 0,8 lub 1,6 godzina⁻¹.

Zrozumiałym jest, że powyższe warunki podane zostały przykładowo i nie ograniczają zakresu niniejszego wynalazku.

Syntetyczne surowe oleje wytworzone sposobem według wynalazku posiadają niską zawartość siarki i popiołu i charakteryzują się tym, że ich stosunek wodoru do węgla wynosi od około 1,2 do około 1,8. Ponadto, syntetyczny surowy olej wytworzony sposobem według wynalazku korzystnie posiada 10% objętościowych frakcji o temperaturze destylacji co najmniej 32°C i 70% objętościowych frakcji o temperaturze destylacji nie większej od 485°C. Stosownie do tego, nie więcej niż 30% objętościowych surowego oleju może wrzeć powyżej 485°C lecz oczywiście jest, że surowy olej nie musi zawierać składników, które wrą powyżej 485°C.

Sposób według wynalazku można zrealizować według schematu przedstawionego na załączonym rysunku. Kopalny lub sproszkowany węgiel, zazwyczaj bitumiczny, subbitumiczny, korzystnie węgiel bitumiczny o dużej zawartości części lotnych, wprowadzany jest przewodem 10 do strefy 11 solwatacji i szlamowania węgla razem z rozpuszczalnikiem upłynniającym węgiel doprowadzanym przewodem 12. Rozpuszczalnikiem węgla może być dowolny rozpuszczalnik węgla taki jak rozpuszczalnik wodorodonorowy rozpuszczalnik nie donorowy lub ich mieszaniny. Rozpuszczalniki takie są dobrze znane i szczegółowe ich opisywanie nie jest konieczne dla pełnego zrozumienia wynalazku. Jak szczegółowo opisano, rozpuszczalnik węgla jest rozpuszczalnikiem o temperaturze 315—485°C, który jest odzyskiwany z upłynniania węgla i który nie został poddany uwodornieniu po oddzieleniu go. Rozpuszczalnik dodawany jest do węgla w ilości wystarczającej do wymaganego przeprowadzenia węgla w stan ciekły, na ogół w ilości zapewniającej stosunek wagowy rozpuszczalnika do węgla od około 1:1 do około 20:1 korzystnie od około 1,5:1 do około 5:1.

Pasta węglowa usuwana jest ze strefy 11 przewodem 13 i wprowadzana do strefy rozpuszczania 14, w której węgiel zostaje upłynniony metodą katalityczną lub niekatalityczną. Uwodornianie może być przeprowadzane przy użyciu katalizatora stacjonarnego, katalizatora fluidalnego lub złoża porowatego lub wrzącego, korzystnie złoża porowatego opisanego w patencie Stanów Zjednoczonych nr 2.987.465. Jak podano powyżej obróbkę wodorem reguluje się tak, aby otrzymywać upłynniony węgiel o wskaźniku odpopielenia od około 10 do około 18. Obróbka wodorem, jak wiadomo, zmniejsza zawartość siarki i azotu w odzyskanym ciekłym produkcie węglowym.

Upłynniony węgiel, składający się z ekstraktu rozpuszczonej materii węglowej w rozpuszczalniku i nierozpuszczalnego materiału (popiół i nierozpuszczony węgiel) usuwany jest ze strefy rozpuszczania 14 przez przewód 15 i wprowadzany do strefy oddzielania 16 dla oddzielenia z upłynnionego węgla tych produktów, które wrą w temperaturach do około 315°C w celu następnego ułatwienia oddzielenia cieczy aktywującej użytej do odpopielenia. Strefa oddzielania 16 może stanowić rzutową próżniową lub atmosferyczną komorę lub kolumnę.

Materiały wrzące w temperaturach do około 315°C odprowadzane są ze strefy 16 przez przewód 41 i wprowadzane są do strefy 42 oddzielania i odzyskiwania, takiej jak kolumna frakcjonująca, dla odzyskania lżejszych składników wrzących w temperaturach, na przykład, do około 150°C oraz frakcji 150—315°C. Lżejsze składniki odprowadzane są jako nie oczyszczona ciężka benzyna przewodem 43.

Upłynniony węgiel, wolny od składników wrzących w temperaturach do około 315°C, odebrany ze strefy oddzielania 16 przewodem 17, miesza się w przewodzie 21 z cieczą aktywującą o regulowanej aromatyźności; to jest, charakterystyczny współczynnik cieczy aktywującej posiada wartość, która jest na ogół co najmniej o 0,25 jednostki większa od charakterystycznego współczynnika rozpuszczalnika przeprowadzającego węgiel w stan ciekły. Jak szczegółowo opisano powyżej ciecz aktywująca jest frakcją naftową, która posiada 5% objętościowych i 95% objętościowych o temperaturach destylacji, znajdujących się w zakresie od około 218—260°C pochodzących z naftenowego lub parafinowego surowego oleju.

Połączony strumień upłynnionego węgla i cieczy aktywującej w przewodzie 22 wprowadzany jest do strefy 23 oddzielania grawitacyjnego, składającej się z osadnika grawitacyjnego, którym może być dowolny osadnik, w którym następuje oddzielenie produktu górnego istotnie wolnego od ciał stałych, od zawierającego ciało stałe produktu dolnego.

Produkt górny istotnie wolny od substancji nierozpuszczalnych, usuwany jest ze strefy oddzielania 23 przewodem 24 i wprowadzany do strefy regeneracji 25 dla odzyskania cieczy aktywującej i różnych frakcji ekstraktu węglowego. Strefa regeneracji 25 może składać się z jednej lub większej ilości kolumn frakcjonujących, dla oddestylowania różnych frakcji z produktu. Jak szczegółowo opisano, strefa regeneracji pracuje dla odzyskania pierwszych frakcji 5% i 95% objętościowo o temperaturze destylacji od 218—260°C, która jest używana jako ciecz aktywu-

jąca dla wzmożenia i pobudzania oddzielania się stałego materiału z upłynnionego węgla; drugiej frakcji 315—485°C, której część może być użyta jako rozpuszczalnik przeprowadzający węgiel w stan ciekły w przewodzie 12 a dalsza jego część odzyskana jako produkt i produkt pozostały (+ 485°C) o niskiej zawartości popiołu i zmniejszonej zawartości siarki. Ciecz aktywująca odzyskana w strefie regeneracji mieszana jest z ciekłym węglem w przewodzie 17, po czym może być dostarczana przez przewód 26.

Produkt dolny zawierający zdyspergowany nierozpuszczalny materiał usunięty ze strefy oddzielania 23 przewodem 31 wprowadzany jest do strefy odpędzania 32, w której materiał wrzący poniżej około 485°C jest odpędzany i wprowadzany do strefy regeneracji 25 przewodem 33. Pozostałość odprowadza się przewodem 34 i może być następnie poddana kalcynacji lub koksowaniu. Alternatywnie, część pozostałości z kolumny odpędowej może być używana jako produkt wyjściowy w procesie parcjalnego utleniania dla wytworzenia wodoru, ewentualnie, część pozostałości z kolumny odpędowej może być używana jako paliwo, lub wykorzystana w inny sposób.

Stosownie do niniejszego wynalazku pozostałość z kolumny destylacyjnej odprowadzana przewodem 34 składa się z około 10% do około 30% wagowych wolnego od wilgoci i popiołu węgla. Natomiast produkt węglowy (produkt odzyskany ze stref 16 i 25, łącznie z rozpuszczalnikiem i cieczą aktywującą) zawiera mniej niż 0,05% wagowych nierozpuszczalnego materiału. Pozostały produkt (+ 485°C) odbierany ze strefy 25 przewodem 51, cały produkt czysty 315—485°C z przewodu 52 i frakcja 150—315°C ze strefy 11 odprowadzana przewodem 53 łączą się w przewodzie 54, jako surowiec zasilający drugą strefę 55 obróbki wodorem, do której wodór doprowadza się przewodem 56.

Druga strefa 55 obróbki wodorem pracuje w sposób opisany powyżej dla wytworzenia syntetycznego surowego oleju o niskiej zawartości siarki i popiołu, który jest odprowadzany przewodem 57.

Sposób według wynalazku ilustrują następujące przykłady:

Przykład I. Zawiesinę w postaci pasty składającą się z 40% wagowych bitumicznego węgla i 60% wagowych rozpuszczalnika pochodzącego z ciężkiej frakcji wrzącej w zakresie temperatur 315—485°C doprowadza się w sposób ciągły z wodorem przez podgrzewacz do warstwy górnej reaktora z katalizatorem porowatym. W reaktorze znajduje się katalizator ze sferycznego molibdenianu kobaltowego w postaci usiarczonej. Szybkość objętościowa przepływu cieczy/godzinę, temperatura, ciśnienie robocze i ilość dostarczanego wodoru wynoszą odpowiednio: 2,0 godzina⁻¹, 420—445°C, 98 kg/cm² naciśnienia i 1,45 Nm³/kg węgla i utrzymywane są w czasie trwania procesu.

Wyciek z reaktora szybko oziębia się do temperatury 93°C i kieruje do jednego, lub dwóch wysokociśnieniowych separatorów gaz/ciecz połączonych równolegle za pomocą przewodów rurowych. Składniki gazowe oddzielane są w sposób ciągły od składników ciekłych w wymienionym separatorze, który sterowany jest za pomocą automatycznej regulacji

ciśnienia. Zbiornik zapasowy lub drugi separator umieszczony jest na przewodzie, do wykorzystania gdy zawartość cieczy w pracującym separatorze osiąga około 80% jego całkowitej pojemności. Ciecz z separatora doprowadzana jest do chłodzonego wodą, niskociśnieniowego separatora i następnie bębnowana. Zawartość bębna lub bębnow w przypadku długiej szarży nazywana będzie jako roztwór produktu węglowego. Złożoną podwielokrotną próbkę roztworu produktu węglowego przygotowanego jak wyżej, analizuje się za pomocą destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem i poszczególne frakcje poddaje się analizie elementarnej na zawartość C, H, N, S, O i popiołu. Ciekły produkt węglowy z uzyskanego, z reaktora roztworu posiada stosunek atomowy wodoru do węgla około 0,95.

Przykład II. Bogaty w popiół roztwór produktu przygotowanego w przykładzie I doprowadza się w sposób ciągły przez podgrzewacz do urządzenia do odparowania rzutowego, pracującego pod ciśnieniem atmosferycznym, w temperaturze 315°C. Produkt szczytowy z tego procesu po skropleniu i oziębieniu stanowi frakcję oznaczoną numerem 1. Pozostały zawierający popiół produkt po oziębieniu do 65–82% magazynuje się w ogrzewanym mieszanym parą zbiorniku zasobnikowym w atmosferze azotu. Produkt ten nazywany będzie roztworem produktu węglowego odparowanym rzutowo pod ciśnieniem atmosferycznym.

Roztwór produktu węglowego odparowanego rzutowo pod ciśnieniem atmosferycznym i ciecz aktywującą posiadającą charakterystyczny współczynnik około 11,9 doprowadza się w sposób ciągły do mieszalnika zainstalowanego szeregowo, pracującego w temperaturze około 260°C. Mieszaninę z mieszalnika kieruje się do ogrzewanego osadnika grawitacyjnego, z którego rzeczywiście wolny od popiołu produkt górny i wzbogacony popiołem produkt dolny odprowadza się w sposób ciągły. Poniższa tablica 1 zawiera zestawienie parametrów procesu dla tego przykładu.

Tablica 1

Zestawienie parametrów procesu dla przykładu II

Ciecz aktywująca, zakres temperatury wrzenia destylatu	218–258°C
Charakterystyczny współczynnik	11,9
Ciecz aktywująca (roztwór produktu węglowego odparowanego rzutowo pod ciśnieniem atmosferycznym — stosunek wagowy	0,5
Temperatura mieszania, °C	258°C
Temperatura pracy osadnika grawitacyjnego, °C	258°C
Ciśnienie robocze osadnika grawitacyjnego, kg/cm ² nadciśnienia	7
Czas pozostawiania w osadniku grawitacyjnym, godziny	3,0
Ilość produktu dolnego, % wagowy całego surowca w osadniku	22

Reprezentatywna podwielokrotna próbka produktu górnego, pobrana po zakończeniu procesu, wykazała zawartość popiołu < 0,01% wagowych, co odpowiada usunięciu popiołu w ilości 99% z produktu

węglowego w strumieniu górnego produktu.

Uwolniony od popiołu strumień produktu górnego i wzbogacony w popiół strumień produktu dolnego frakcjonuje się na drodze destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem, na szereg frakcji. Frakcje oznaczono jako frakcja 2, frakcja 3 i pozostałość. Frakcja 2 zawiera wszystkie składniki wrzące w temperaturze nominalnej poniżej 315°C pod ciśnieniem atmosferycznym i w danym przypadku frakcja ta jest czystą cieczą aktywującą. Zakres temperatury wrzenia frakcji 3 wynosi 315–485°C (temperatura nominalna) skorygowany do 760 mm Hg ciśnienia absolutnego. Frakcja 2 i frakcja 3, pochodzące ze strumieni produktu górnego i produktu dolnego, są mieszane oddzielnie w złożoną frakcję 2 i złożoną frakcję 3. Ilość materiału równoważna ilości oleju stosowane w przykładzie I stanowiąca ciężką frakcję oleju pochodzącego z węgla wrzącego w temperaturach 315–485°C, usuwana jest ze złożonej frakcji 3 a ilość netto złożonej frakcji 3 mieszana jest z frakcją numer 1 wytworzoną w przykładzie I i następnie mieszanina ta mieszana jest z pozostałym, ubogim w popiół produktem wrzącym w temperaturze + 485°C, pochodzącym ze strumienia produktu górnego. Otrzymana w ten sposób mieszanina nazwana została produktem węglowym netto. Produkt węglowy netto posiada zawartość popiołu około 0,05% wagowych i temperaturę mięknięcia, oznaczoną metodą pierścienia i kuli, mniejszą od 66°C.

Przykład III. Ubogi w popiół produkt węglowy netto, przygotowany w przykładzie II, załadowuje się do zbiornika z mieszaniami i płaszczem parowym. Wymieniony produkt węglowy netto razem z wodorem doprowadza się przez podgrzewacz do wierzchołka reaktora z katalizatorem stacjonarnym, pracującego w temperaturze wlotowej 345°C. Parametry robocze stosowane w tym przykładzie zestawiono w tablicy 2.

Tablica 2

Parametry robocze reaktora z katalizatorem stacjonarnym

Zastosowany katalizator	Starczek niklowo-wolframowy na nośniku z glinokrzemianu
Szybkość objętościowa przepływu cieczy/godzinę, godzina ⁻¹	1,3
Zasilanie wodorem Nm ³ /litr surowca	3,32
Stopień czystości wodoru, % molowych H ₂	90
Temperatura pracy, °C	345–400°C

Produkt wypływający z reaktora szybko oziębia się do temperatury 66°C i kieruje do wysokociśnieniowego odbieralnika. Odbieralnik ten odpowietrzany jest w sposób ciągły przy zastosowaniu automatycznej regulacji ciśnienia a jednocześnie umożliwiające jest usuwanie ciekłego produktu dzięki zastosowaniu automatycznej regulacji poziomu. Analiza chemiczna przeprowadzona na złożonej próbce ciekłej odebranej z wysokociśnieniowego odbieralnika wykazała, że stosunek atomowy wodoru do węgla

wynosi 1,5. Reasumując, ciekły produkt wytworzony w tym przykładzie jest syntetycznym surowym olejem o wysokiej jakości.

Wynalazek niniejszy jest szczególnie korzystny przy produkcji syntetycznego surowego oleju z węgla. Przeprowadzając dodawanie wodoru w dwóch etapach, z usuwaniem popiołu między dwoma etapami, wodór jest skutecznie dodawany do węgla z wytworzeniem syntetycznego surowego oleju. Ponadto żywotność katalizatora drugiego etapu zostaje przedłużona. Poza tym, koszt usuwania popiołu zostaje zminimalizowany.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania surowego oleju syntetycznego przez hydrouplynnianie w obecności rozpuszczalnika, **znamienny tym**, że węgiel poddaje się działaniu mieszaniny rozpuszczalnika upłynniającego węgiel i wodoru, w wyniku czego następuje hydrouplynnianie węgla przy zużyciu wodoru nie większym niż 475 Nm³/tonę węgla wolnego od popiołu i wilgoci, następnie wprowadza się do strefy osadzania grawitacyjnego upłynniony węgiel zawierający substancje nierozpuszczalne i ciecz aktywującą w celu oddzielenia nierozpuszczonych substancji, przy czym stosuje się ciecz aktywującą, która zawiera co najmniej 5% objętościowych frakcji o temperaturze wrzenia co najmniej 120°C i 95% objętościowych frakcji o temperaturze wrzenia nie niższej niż 180°C i nie wyższej niż 400°C, o współczynniku charakterystycznym K wynoszącym co najmniej 9,75, obliczonym ze wzoru

$$K = \frac{\sqrt[3]{T_B}}{G}$$

w którym T_B oznacza średnią molarną temperaturę wrzenia w stopniach Rankina, a G oznacza ciężar właściwy (15°C/15°C), z tym, że współczynnik charakterystyczny tej cieczy jest wyższy niż rozpuszczalnika upłynniającego węgiel, a ciecz aktywującą dodaje się w ilości dostatecznej do zapoczątkowania i przyspieszenia grawitacyjnego osadzenia substancji nierozpuszczalnych dla oddzielenia warstwy upłynnionego węgla w zasadzie wolnej od tych nierozpuszczalnych substancji, której co najmniej część poddaje się katalitycznemu uwodornieniu otrzymując surowy olej syntetyczny o stosunku atomowym wodoru do węgla wynoszącym około 1,2—1,8.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do katalitycznego uwodornienia stosuje się 235—630 Nm³ wodoru/tonę wprowadzonego węgla w przeliczeniu na węgiel wolny od popiołu i wilgoci.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że hydrouplynnianie węgla prowadzi się w temperaturze 345—485°C, pod ciśnieniem 35—280 kG/cm².

4. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że katalityczne uwodornienie prowadzi się w temperaturze 258—485°C pod ciśnieniem 35—350 kG/cm².

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że osadzanie grawitacyjne prowadzi się w temperaturze 150—315°C, pod ciśnieniem około 0—35 kG/cm².

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się ciecz aktywującą, której współczynnik charakterystyczny wynosi co najmniej 11,0.

7. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że jako ciecz aktywującą stosuje się naftę, która składa się z 5% objętościowych frakcji wrzącej, w temperaturze nie mniejszej niż około 218°C i 95% objętościowych frakcji wrzącej w temperaturze nie wyższej niż około 258°C.

8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że hydrouplynnianie przeprowadza się w warstwie nad wrzącym złożem katalizatora hydrouplynniania.

9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do katalitycznego uwodornienia stosuje się frakcję 150°C oraz upłynniony węgiel w zasadzie wolny od substancji nierozpuszczalnych.

10. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że węgiel poddaje się działaniu mieszaniny rozpuszczalnika upłynniającego węgiel i wodoru wobec katalizatora, w wyniku czego następuje hydrouplynnianie węgla w temperaturze 345—485°C pod ciśnieniem około 35 do 280 kG/cm² przy zużyciu wodoru nie wyższym niż 475 Nm³/tonę węgla wolnego od popiołu i wilgoci, następnie przeprowadza się upłynniony węgiel zawierający substancje nierozpuszczane do strefy osadzania grawitacyjnego wraz z cieczą aktywującą zawierającą 5% objętościowych frakcji wrzącej w temperaturze co najmniej 120°C i 95% objętościowych frakcji wrzącej w temperaturze nie niższej niż 180°C i nie wyższej niż 400°C, o współczynniku charakterystycznym K wynoszącym co najmniej 11,0 obliczonym ze wzoru

$$K = \frac{\sqrt[3]{T_B}}{G}$$

w którym T_B oznacza przeciętną molarną temperaturę wrzenia w stopniach Rankina a G oznacza ciężar właściwy (15°C/15°C), z tym że ciecz ta ma współczynnik charakterystyczny K wyższy niż rozpuszczalnik upłynniający węgiel i jest obecna w ilości wystarczającej, aby zapoczątkować i przyspieszyć osadzenie grawitacyjne substancji nierozpuszczonych, w celu otrzymania czystego upłynnionego węgla z węgla zawierającego poniżej 0,1% wagowych substancji nierozpuszczalnych i pozostałości węgla nie wyższej niż 40% wagowych w przeliczeniu na wprowadzony węgiel wolny od popiołu i wilgoci, jako frakcję 425°C wolną od popiołu, następnie odbiera się upłynniony węgiel w zasadzie wolny od substancji nierozpuszczonych ze strefy osadzania grawitacyjnego i co najmniej część tego upłynnionego węgla wolnego od nierozpuszczonego materiału poddaje się katalitycznemu uwodornieniu w temperaturze 250—450°C pod ciśnieniem 35—350 kG/cm² przy użyciu wodoru około 235—630 Nm³/tonę węgla wolnego od popiołu i wilgoci otrzymując surowy olej syntetyczny o stosunku atomowym wodoru do węgla około 1,2—1,8 zawierający 10% objętościowych frakcji o temperaturze wrzenia co najmniej około 32°C i 70% objętościowych frakcji wrzącej w temperaturze nie wyższej niż 450°C.

11. Sposób według zastrz. 10, **znamienny tym**, że jako ciecz aktywującą stosuje się naftę o zawartości 5% objętościowych frakcji wrzącej nie niższej niż 218°C i 95% objętościowych frakcji wrzącej nie wyższej niż około 250°C.

