



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

222293

(11)

(B2)

(51) Int. Cl.³
C 10 G 1/10

- (22) Přihlášeno 13 12 79
(21) (PV 8768-79)
(32) (31)(33) Právo přednosti od 15 12 78
(969802) Spojené státy americké
(40) Zveřejněno 15 09 82
(45) Vydáno 15 07 85

- (72) Autor vynálezu CARR NORMAN L. ing., ALLISON PARK, PENNSYLVANIA,
SCHMID BRUCE K. ing., DENVER, COLORADO (Sp. st. a.)
(73) Majitel patentu GULF OIL CORPORATION, PITTSBURGH, PENNSYLVANIA (Sp. st. a.)

(54) Způsob ztekucování uhlí

Způsob ztekucování uhlí, při kterém se recykluje produkovaná suspenze obsahující produkt o teplotě varu 193 až 454 °C, produkt o teplotě varu nad 454 °C a minerální zbytek do mísicí zóny, kde se mísí se zaváděným uhlím. Musí se recyklovat minimálně takové množství suspenze, aby směs v mísicí zóně byla čerpatelná. Jestliže obsah pevných látek v mísicí zóně vzroste nad hranici čerpatelnosti, musí se množství zaváděné recyklované suspenze zvýšit. V případě uhlí, které obsahuje vysoké procento minerálních látek, by bylo pro příslušné zředění suspenze v mísicí zóně zapotřebí ekonomicky nevhodného množství recyklované suspenze. Proto se část produktu z reakční zóny, obsahujícího produkt o teplotě varu 193 až 454 °C, produkt o teplotě varu nad 454 °C a minerální zbytek zavádí do hydrocyklonu, jehož přetok, ochuzený o pevné částice a obohacený částicemi o malém středním průměru s vyšší katalytickou aktivitou se vrací jakožto druhá recyklovaná suspenze do mísicí zóny.

Výnález se týká způsobu ztekucování uhlí se zlepšeným systémem recyklování suspenze.

Způsob ztekucování uhlí v přítomnosti rozpouštědla má velký ekonomický význam, a proto se mu věnuje stále velká pozornost.

Produktem ztekucování uhlí jsou uhlovodíkové plyny, těžký benzin o teplotě varu do 193 °C, střední destilát o teplotě varu 193 až 249 °C, těžký destilát o teplotě varu od 249 do 454 °C, přičemž se zde těžký benzin, střední a těžký destilát označují souhrnně jako "produkt o teplotě varu do 454 °C" nebo "destilátová kapalina" nebo "ztekucené uhlí"; je to produkt, který je kapalný za teploty místnosti a může se ho používat při samotném procesu ztekucování uhlí jakožto rozpouštědla, které je donorem vodíku. Dalším produktem ztekucování je koncentrovaná suspenze obsahující veškerý "produkt o teplotě varu nad 454 stupňů C" a veškerý anorganický podíl z uhlí a veškeré nerozpuštěné organické látky z uhlí, přičemž se tyto nerozpuštěné látky z uhlí označují jako "minerální zbytek". Množství organických nerozpuštěných látek je vždy menší než hmotnostně 10 nebo 15 %, vztaženo na uhlí zavedené do procesu.

Nejžádanějšími produkty ztekucování uhlí jsou produkty o teplotě varu do 454 °C; ve vysokých výtěžcích však vždy také vzniká produkt o teplotě varu nad 454 °C. Tento produkt je z ekonomického důvodu méně hodnotný než produkt o teplotě varu do 454 °C pro svůj pevný stav za teploty místnosti a pro obecně vyšší obsah síry a jiných nečistot. Ze ztekucovací zóny se získá ve formě suspenze obsahující minerální zbytek a musí se proto dále zpracovávat k oddělení pevných a kapalných podílů, jako například filtrací nebo usazováním. Protože jsou částice suspendovaného minerálního zbytku velmi malé, je oddělování pevných a kapalných podílů nesnadné a má značně nepříznivý vliv na ekonomiku ztekucovací operace.

Proto je výhodné spojit proces ztekucování uhlí se zplynovací zónou, do které se produkt o teplotě varu nad 454 °C zavádí bez oddělování minerálních podílů jakožto jediná surovina. Ve zplynovači se provádí konverze uhlovodíkového podílu na vodík a na syntézní plyn, kterých se pak v procesu používá jakožto paliv. Produkt o teplotě varu nad 454 °C je s výhodou zcela prost produktů o teplotě varu do 454 °C a uhlovodíkových plynů, tedy produktů ztekucovací zóny, představujících bez dalšího zpracování vysoce hodnotné palivo.

Syntézní plyn, produkováný ve ztekucovací zóně, se podrobuje konverzní reakci pro konverzi na vodík a na oxid uhličitý. Oxid uhličitý, spolu se sirovodíkem, se pak odstraňuje v systému pro odstraňování kyselých plynů. V podstatě veškerý plyný produkt, bohatý vodíkem, takto získaný, se zužitkovává ve ztekucovací zóně.

Je výhodné produkovat více syntézního plynu, než kolik je ho zapotřebí pro dodávání technologického vodíku. K dosažení vysoké tepelné účinnosti integrovaného způsobu ztekucování a zplynování se má 60 až 100 % molových nadbytku syntézního plynu spalovat jakožto palivo v procesu. Nadbytek syntézního plynu se z ekonomických důvodů nemá podrobovat metanaci nebo jiné konverzi, při které se spotřebovává vodík, jako je konverze na metanol, před spalováním v rámci procesu.

Tepelná účinnost integrovaného ztekucování a zplynování uhlí je poměrně nízká v případech, kdy je výtěžek produktu o teplotě varu nad 454 °C vysoký, může se však značně zvýšit, jestliže se výtěžek produktu o teplotě varu nad 454 °C sníží na takovou hodnotu, aby při zplynování stačil právě uspokojovat požadavky procesu na vodík a na syntézní plyn. Optimalizace tepelné účinnosti takového integrovaného procesu ztekucování a zplynování uhlí je popsána v americkém patentovém spise číslo 4 159 237 (odpovídá československému patentovému spisu číslo 217 972).

V integrovaném způsobu ztekucování a zplynování uhlí má ztekucovací zóna produkovat alespoň hmotnostně 8 nebo 10 % plyných paliv s 1 až 4 atomy uhlíku a alespoň hmotnostně 15 až 20 % kapalného palivového destilátu o teplotě varu do 454 °C, vztaženo vždy na hmot-

nost suchého zaváděného uhlí. Získaná směs metanu a etanu se prodává jakožto dálkový plyn. Získaná směs propanu a butanu se prodává jako dálkový plyn LPG. Oba tyto produkty se označují jako palivo premium. Palivový olej o teplotě varu 193 až 454 °C, který se při procesu získá, je rovněž palivem premium pro bojler, je v podstatě prostý minerálních podílů a obsahuje hmotnostně méně než 0,4 nebo 0,5 % síry. Sirovodík se získá z produktů procesu v systému pro oddělování kyselých plynů a převádí se na elementární síru.

Jestliže je zplynovací operace zcela integrována do ztekucovací operace, takže se v podstatě veškerá uhlovodíková vsázka do zplynovací zóny získá ze ztekucovací zóny a v podstatě veškerý plynný produkt ze zplynovací zóny se spotřebovává ve ztekucovací zóně buď jako technologický reakční vodík nebo jako palivový syntézní plyn, dosahuje se neočekávaně vysoké tepelné účinnosti.

Výtěžek produktu o teplotě varu nad 454 °C se může s výhodou v integrovaném procesu ztekucování a zplynování snižovat recyklováním veškeré suspenze obsahující produkt o teplotě varu nad 454 °C a minerální zbytek, který se nezavádí do zplynovací zóny. Recyklování suspenze má pro proces ztekucování uhlí v přítomnosti rozpouštědla některé výhody: Především se recyklováním produktu o teplotě varu nad 454 °C získá hodnotnější materiál pro konverzi na kapalný produkt a na uhlovodíkové plyny. Kromě toho představuje minerální zbytek, obsažený v suspenzi, katalyzátor pro reakce začínající v přehřívací zóně, čímž podporuje vytváření produktu o teplotě varu do 454 °C. Konečně jestliže se veškerý produkt o teplotě varu nad 454 °C, získaný ve ztekucovací zóně, buď recykluje nebo zplynuje, odpadá obtížné odstraňování minerálních zbytků a tím účinnost procesu vzrůstá. Ze všech těchto důvodů představuje integrovaný proces ztekucování a zplynování s recyklováním suspenze ke snížení množství produktu o teplotě varu nad 454 °C použitelného jako vsázka do zplynováče způsob s mnohem vyšší tepelnou účinností než integrovaný způsob ztekucování a zplynování, při kterém se suspenze nerecykluje.

Dosahování vysoké tepelné účinnosti u integrovaného procesu ztekucování a zplynování vyžaduje, aby se veškerý produkt o teplotě varu nad 454 °C ze ztekucovací zóny zaváděl do zplynovací zóny a aby tento produkt představoval jedinou uhlovodíkovou surovinu, zaváděnou do zplynovací zóny. Spojení ztekucovací a zplynovací zóny k dosahování vysoké tepelné účinnosti vyžaduje, aby byl výtěžek produktu o teplotě varu nad 454 °C, ze kterého jsou v podstatě odstraněny všechny produkty o teplotě varu do 454 °C a uhlovodíkové plyny, právě dostatečný pro produkci technologického vodíku ve zplynovací zóně a aby množství syntézního plynu odpovídalo 5 až 100 % požadavku na palivo pro proces. Jestliže vsázka obsahuje jakýkoliv jiný produkt ze ztekucovací zóny, jako jsou uhlovodíkové plyny a jako je produkt o teplotě varu do 454 °C, nebo jestliže ztekucovací zóna produkuje větší množství produktu o teplotě varu nad 454 °C, než kolik je ho zapotřebí ve zplynovací zóně pro výrobu technologického vodíku a syntézního plynu, snižuje se tepelná účinnost integrovaného procesu ztekucování a zplynování uhlí.

Integrovaný způsob ztekucování a zplynování uhlí vyžaduje proto recyklování technologické suspenze ke snížení čistého výtěžku produktu o teplotě varu nad 454 °C na hodnotu, která je dostatečně nízká k dosahování vysoké účinnosti integrovaného procesu. Jak bylo shora uvedeno, snižuje recyklování suspenze výtěžek produktu o teplotě varu nad 454 °C a zvyšuje množství minerálních látek s katalytickým účinkem v procesu a zvyšuje celkovou dobu prodlevy produktu o teplotě varu nad 454 °C v procesu. Volbou technologických podmínek přizpůsobených k získání značného množství jak uhlovodíkových plynů, tak produktu o teplotě varu do 454 °C ve srovnání s technologickými podmínkami přizpůsobenými pro výrobu výlučně jen uhlovodíkových plynů nebo jen kapalného paliva, se celková tepelná účinnost zvýší.

V případě zavádění uhlí, které má vysoký obsah minerálních látek, se může koncentrace pevných látek v recyklované suspenzi a tak v zaváděném uhlí do směšovací nádrže tak zvýšit, že dochází k obtížím při čerpání výtoku z dávkovací nádrže. Vysokému obsahu pevných látek v materiálu zaváděném do směšovací nádoby se zpravidla předchází zvýšením množství recyklo-

vané suspenze na dané množství uhlí, protože se využije zředovacího účinku recyklované suspenze. Avšak pro uhlí s vysokým obsahem popela, například pro uhlí obsahující hmotnostně více než 15 až 20 % anorganických látek, vztaženo na suché uhlí, má zvýšené množství recyklované suspenze nepříznivé důsledky na ekonomiku čerpání a na velikost přehřívače. Pro danou velikost jednotky může taková situace vynutit závažné snížení rychlosti zavádění suchého uhlí. Vynález se proto zaměřuje především na odstranění tohoto nedostatku.

Vynález se tedy týká způsobu ztekucování uhlí, při kterém se výtěžek produktu o teplotě varu do 454 °C zvyšuje za současného snižování výtěžku produktu o teplotě varu nad 454 °C, a to recyklováním produkované suspenze obsahující minerální zbytek. Mechanická manipulovatelnost recyklované suspenze a její katalytická účinnost vedoucí k podpoře konverze produktu o teplotě varu nad 454 °C na produkt o teplotě varu do 454 °C se zlepšuje vedením části produkované suspenze z reakční zóny hydrocyklonu. Přetok z hlavy hydrocyklonu představuje druhou recyklovanou suspenzi. Tato druhá recyklovaná suspenze má však menší částice minerálního zbytku a je proto katalyticky účinnější.

Předmětem vynálezu je tedy způsob ztekucování uhlí, při kterém se zavádí minerální látky obsahující uhlí, vodík, recyklovaný produkt o teplotě varu 193 až 454 °C, recyklovaný produkt o teplotě varu nad 454 °C a recyklovaný minerální zbytek do reakční zóny, kde uhlovodíkový materiál reaguje za vzniku směsi obsahující uhlovodíkové plyny, produkt o teplotě varu do 454 °C a produkt o teplotě varu nad 454 °C a suspendované minerální látky, produkt z reakční zóny se vede do separátoru plynné a kapalné fáze, z jehož hlavy se odvádí vodík, uhlovodíkové plyny a těžký benzin o teplotě varu do 193 °C a oddělují se tak od zbylé suspenze obsahující produkt o teplotě varu 193 až 454 °C a produkt o teplotě varu nad 454 °C se suspendovaným minerálním zbytkem, který je vyznačený tím, že se první podíl této suspenze zavádí zpět do reakční zóny, druhý podíl této suspenze se zavádí do separační zóny a třetí podíl této suspenze se zavádí do hydrocyklonu, přičemž se z hlavy hydrocyklonu odvádí suspenze obsahující produkt o teplotě varu 193 až 454 °C, produkt o teplotě varu nad 454 °C a částice suspendovaného minerálního zbytku o menším průměru, než mají částice prvního podílu suspenze, tento přetok z hydrocyklonu se vrací do reakční zóny a ze dna hydrocyklonu se odvádí suspenze obsahující produkt o teplotě varu 193 až 454 °C, produkt o teplotě varu nad 454 °C s částicemi suspendovaného minerálního zbytku o větším středním průměru, než mají částice prvního podílu suspenze, přičemž se tato suspenze zavádí do separační zóny.

Při recyklování anorganických minerálních částic dochází také k chemickým reakcím mezi anorganickými minerálními částicemi a sirovodíkem, vodíkem nebo jinými látkami v reakčním prostředí, čímž dochází rovněž ke změně velikosti, specifické hmotnosti a složení suspendovaných potenciálně katalytických částic.

Vynález využívá hydrocyklonu ke znásobení tohoto objeveného vlivu recyklování na velikost a specifickou hmotnost recyklovaných katalytických částic, protože umožňuje výhodné recyklování poměrně malých částic se zvýšenou katalytickou aktivitou a zvyšovat koncentraci těchto účinných částic v procesu. Hydrocyklonový přetok tedy selektivně zvyšuje podíl poměrně malých částic se zřetelem k celkovému obsahu pevných částic v recyklované suspenzi jako celku a ve ztekucovací zóně tak snižuje střední průměr částic v recyklované suspenzi.

Podle vynálezu pracuje hydrocyklon paralelně s recyklováním primární suspenze a přetok hydrocyklonu se recykluje paralelně s primární recyklovanou suspenzí nebo spolu s ní. Jev snižování velikosti částic minerálních látek se zvětšuje vzájemně závislým recyklováním prvního recyklovaného produktu a přetoku hydrocyklonu jakožto druhého recyklovaného produktu. Aby tyto recyklované produkty vzájemně zesilovaly snižování rozměru technologických pevných částic, musí být technologické pevné částice dostatečně malé, aby se udržely v technologické suspenzi a byly touto suspenzí přenášeny bez jakéhokoliv trvalého hromadění v reaktoru. Trvalé hromadění v reaktoru nebo ukládání pevných částic v reaktoru (například vytvoření pevné vrstvy katalyzátoru) by znamenalo nedostatečné využití reaktorového prostoru

poměrně velkými částicemi pevné hmoty, jejichž neschopnost vytékat z reaktoru by bránila dosahování výhod podle vynálezu...

Kromě toho by poměrně velké částice, zůstávající v reaktoru, mohly zvětšovat svůj rozměr tím, že by se na nich ukládaly menší cirkulující částice, takže zadržování pevných částic v reaktoru může ovlivňovat nepříznivě velikost částic, jejichž rozměr se má při způsobu podle vynálezu naopak zmenšovat.

Předností recyklování suspenze obohacené v hydrocyklonu o malé, katalyticky aktivní částice je snížení celkového obsahu pevných látek v recyklované suspenzi a tím zlepšení čerpatelnosti a další ekonomické výhody při procesu a zvýšení výtěžku produktu o teplotě varu do 454 °C na úkor produktu o teplotě varu nad 454 °C. To má význam především tehdy, kdy ztekucovací zóna pracuje samostatně bez integrované zplynovací zóny a veškerý produkt o teplotě varu nad 454 °C se musí buď recyklovat až do svého převedení na produkt o teplotě varu do 454 °C nebo se musí jakožto produkt procesu zbavovat pevných podílů.

Pro využití plného vlivu recyklování minerálních látek na ztekucovací proces je důležité, aby se minerální látky recyklovaly jak do předehřívací, tak do reakční zóny ztekucovacího procesu. Proces ztekucování začíná v předehřívací zóně a pokračuje v reakční zóně. Vytvářejí se volné radikály a reagují s vodíkem v předehřívací zóně v důsledku probíhajících depolymeračních reakcí. Produkt s teplotou varu nad 454 °C se hydrokrakuje za vzniku produktu o teplotě varu do 454 °C a za vzniku uhlovodíkových plynů. Protože největší část ztekucování surového zavedeného uhlí probíhá v předehřívací zóně, uvolňuje se většina minerálních látek z uhelné matrice v předehřívací zóně, zatímco v reakční zóně katalyzují tyto minerální částice hydrokrakování produktu o teplotě varu nad 454 °C, vytvořeného v předehřívací zóně, na produkt o teplotě varu do 454 °C a na uhlovodíkové plyny.

Ztekucovací zóna zahrnuje předehřívací a reakční zónu, které jsou spojeny v sérii. Teplota reakčních složek postupně vzrůstá při průchodu předehřívacím hadem, takže výstupní teplota z předehříváče je obecně 360 až 438 °C a s výhodou 371 až 404 °C. Obecně největší část ztekucování uhlí probíhá v předehřívací zóně a exotermní hydrogenační a hydrokrakovací reakce rozpuštěných uhlovodíků začínají probíhat při maximální teplotě v předehřívací zóně.

Předehřátá suspenze se pak vede do reakční zóny, kde pokračují hydrogenační a hydrokrakovací reakce. V reakční zóně dochází zpravidla k dobrému míšení a je v ní poměrně rovnoměrná teplota. Teplo, uvolňující se exotermními reakcemi v reakční zóně, zvyšuje teplotu v této zóně na 427 až 482 °C, s výhodou na 339 až 466 °C. Doba prodlevy suspenze v této reakční zóně je delší než v předehřívací zóně. Protože v reakční zóně probíhají exotermní reakce, může zde být teplota až o 100 °C vyšší, než je výstupní teplota z předehřívací zóny.

Při způsobu podle vynálezu neobsahuje reakční zóna žádný přídavný katalyzátor ve formě pevné vrstvy nebo vrstvy ve vznosu. Jedinými katalyzátory jsou minerální podíly suspenzované v technologické suspenzi, která reakční zónou prochází. V reaktoru se neponechávají ani případná malá množství usazených pevných částic, ale v podstatě veškeré takové částice se z něho stále odstraňují.

Tlak vodíku v předehřívací a v reakční zóně je 6,86 až 27,44 MPa a s výhodou 10,29 až 17,05 MPa. Vodík se zpravidla zavádí do suspenze na několika místech. Alespoň část vodíku se zavádí do suspenze před vstupem do předehřívací zóny. Další vodík se může přidávat mezi předehřívací a reakční zónou a/nebo jakožto vodík pro rychlé ochlazování v samotné reakční zóně. Vodík pro rychlé ochlazování se popřípadě zavádí na různých místech reakční zóny pro udržení reakční teploty na požadované hodnotě, aby se předcházelo výraznějším koksovacím reakcím. Poměr celkového množství vodíku ke vsázce suchého uhlí je 0,62 až 2,48 m³/kg a s výhodou 0,93 až 1,86 m³/kg.

Suspenze se z reakční zóny zavádí do separátoru plynů a kapalin k odstranění par obsahujících vodík, uhlovodíkové plyny, těžký benzin o teplotě varu do 193 °C a po možnosti určitého podílu destilátové kapaliny od zbylé suspenze obsahující produkt o teplotě varu rozpouštědla, produkt o teplotě varu nad 454 °C, suspendovaný minerální zbytek. V podstatě veškerý vodík a v podstatě veškeré uhlovodíky o teplotě varu pod teplotou varu tekutého rozpouštědla, včetně uhlovodíkových plynů a těžkého benzínu o teplotě varu do 193 °C se odvádějí z hlavy separátoru pro oddělování plyných a kapalných produktů. Z hlavy této jednotky se odvádí také malé množství kapalného podílu o teplotě varu rozpouštědla, zatímco malé množství těžkého benzínu o teplotě varu do 193 °C zůstává v suspenzi zbylé v separátoru.

Zbylá suspenze se může rozdělit na tři podíly. První podíl zbylé suspenze, představující hmotnostně 10 až 75 % veškeré zbylé suspenze se přímo vrací do míchací nádoby pro vsázku, přičemž obchází hydrocyklon. Zdánlivé teplo tohoto podílu zahřívá uheľnou vsázku a pokud je tato uheľná vsázka vlhká, vysušuje ji. Druhý podíl zbylé suspenze, představující hmotnostně 14 až 40 % celkové zbylé suspenze, se zavádí přímo do separačního systému zahrnujícího destilaci za tlaku okolí a vakuovou destilaci pro odstranění kapalného destilátu o teplotě varu 193 až 454 °C z koncentrované suspenze obsahující produkt o teplotě varu nad 454 °C a suspendovaný minerální zbytek. Třetí podíl zbylé suspenze, představující hmotnostně 10 až 75 % celkové zbylé suspenze, se zavádí do hydrocyklonu.

Suspenze, sestávající ze shora uvedených podílů, obsahuje hmotnostně 5 až 40 % pevných látek. Výtok z hydrocyklonu zahrnuje přetok a spodní produkt. Přetok hydrocyklonu obsahuje méně než alikvotní podíl pevných částic vztaženo na hmotnost pevných podílů v hydrocyklonu, zatímco spodní produkt obsahuje více než alikvotní podíl pevných částic, vztaženo na hmotnost pevných částic v hydrocyklonu. Přetok hydrocyklonu, chudý na pevné látky, obsahuje obecně hmotnostně 40 až 80 % vsázky zavedené do hydrocyklonu a obsahuje hmotnostně přibližně 0,2 až 20 % pevných částic. Střední průměr pevných částic z přetoku hydrocyklonu je menší než střední průměr pevných částic ve spodním produktu a je obecně přibližně 0,5 až 5 mikrometrů při celkovém oboru velikosti částic 0,1 až 10 mikrometrů. Přetok z hydrocyklonu se recykluje do nádoby na míšení vsázkového uhlí buď nezávisle nebo ve směsi s prvním podílem zbylé suspenze po oddělení plyných produktů od kapalných produktů. Spodní produkt z hydrocyklonu obsahuje hmotnostně obecně 20 až 60 % vsázky zavedené do hydrocyklonu a hmotnostně přibližně 10 až 50 % pevných látek. Tento spodní produkt se zavádí do separačního systému buď nezávisle, nebo ve směsi se druhým podílem zbylé suspenze po oddělení plyných produktů od kapalných produktů.

Hydrocyklon je vybaven tangenciálním vstupním otvorem pro udělování vířivého pohybu procházející suspenzi. Do hydrocyklonu se v podstatě nezavádějí žádné uhlovodíkové plyny a popřípadě se do něho zavádí jen malé množství těžkého benzínu o teplotě varu do 193 °C. Hydrocyklon jen nepatrně odděluje a koncentruje uhlovodíkovou složku, takže s výjimkou obsahu pevných látek mají přetok a spodní produkt v podstatě stejné složení a stejné teploty varu a přibližně stejné množství produktu s teplotou varu do 454 °C a s teplotou varu nad 454 °C jako zavedená suspenze.

Produkt o teplotě varu 193 až 454 °C v prvním recyklovaném podílu suspenze a recyklovaného přetoku hydrocyklonu zahrnuje uhlovodíky, které jsou donorem vodíku a představuje tak rozpouštědlo pro ztekucovací proces. Produkt o teplotě varu nad 454 °C, obsažený v těchto recyklovaných produktech, může mít také určitou ztekucovací funkci. Obecně první podíl zbytkové suspenze a přetok hydrocyklonu představuje veškeré rozpouštědlo potřebné pro proces, takže není zapotřebí nezávisle rozpouštědlo recyklovat. V podstatě veškerá kapalina o teplotě varu pod teplotou varu rozpouštědla se má odebírat z hlavy separátoru plyného a kapalného podílu, aby se předcházelo jeho recyklování za současného překrakování. Recyklování uhlovodíků o teplotě varu nižší, než je teplota varu rozpouštědla, aby nepříznivě ovlivňovalo ekonomiku vodíku, selektivitu a využití reaktorového prostoru.

Shora uvedený první podíl zbytkové suspenze se zde označuje jako první recyklovaný produkt, zatímco přetok hydrocyklonu se zde označuje jako druhý recyklovaný produkt, jelikož doplňuje první nebo hlavní recyklovaný produkt. Jak první, tak druhý recyklovaný produkt má zvýšenou teplotu a zahřívají vsázkové uhlí v míchací nádobě a odstraňují případný obsah vlhkosti z tohoto vsázkového uhlí. Zatímco první recyklovaný produkt, obcházející hydrocyklon, obsahuje hmotnostně obecně 5 až 40 % pevných látek a zpravidla hmotnostně 20 % pevných látek, druhý recyklovaný produkt, přetok hydrocyklonu, obsahuje hmotnostně asi 0,2 až 20 % pevných látek a s výhodou 0,5 až 1 % pevných látek. Střední průměr částic pevných látek v prvním recyklovaném produktu je přibližně 1 až 10 mikrometrů, při celkovém oboru velikosti těchto částic přibližně 0,1 až 40 mikrometrů, zatímco střední průměr pevných částic ve druhém recyklovaném produktu je přibližně 0,5 až 5 mikrometrů.

Hmotnostní poměr druhého recyklovaného produktu k prvnímu recyklovanému produktu může být 0,1 až 3 a může být přetržitě nebo kontinuálně upravován k řízení podílu malých částic pevné látky v recyklovaném pevném podílu jako celku.

Obecně se první recyklovaný podíl recykluje rychlostí odpovídající 0,2 až 4 hmotnostní díly suspenze na hmotnostní díl zaváděného uhlí a druhý recyklovaný produkt se recykluje rychlostí odpovídající 0,2 až 4 hmotnostní díly suspenze na hmotnostní díl zaváděného surového uhlí.

Způsob podle vynálezu je blíže objasněn na přiloženém obr.

Práškovité mokré surové uhlí se vede potrubím 1 do předsoušecí zóny 2 k předsoušení uhlí. Teplo se do zóny 2 k předsoušení uhlí zavádí potrubím 3 a vodní pára, získaná vysoušením uhlí, se odvádí potrubím 4. Částečně vysušené uhlí se vede potrubím 5 do směšovací nádoby 6, ve které se míchá míchadlem 7.

Teplota ve směšovací nádobě 6 se udržuje na 150 až 260 °C. Teplo se zavádí do směšovací nádoby 6 prostřednictvím horké recyklované suspenze obsahující rozpouštědlo, zaváděné potrubím 14. Recyklovaná suspenze v potrubí 14 je v podstatě prostá uhlovodíků vroucích při nižší teplotě, než je teplota ve směšovací nádobě 6. Ve směšovací nádobě 6 dojde v podstatě k dokonalému vysušení uhlí. Teplo se v zóně 2 získá pomocí chladicí kapaliny, jako je voda zaváděná do bojleru, vedená potrubím 10. Kondenzát se ze zóny 2 odvádí potrubím 11, zatímco sirovoxid a jakékoliv stržené uhlovodíkové plyny se odvádějí potrubím 12.

Asi 1,5 až 4 díly hmotnostní recyklované suspenze na jeden díl suchého zavedeného uhlí se zavádějí do směšovací nádoby 6 potrubím 14. Suspenze, odváděná ze směšovací nádoby 6 potrubím 16 je v podstatě prostá voda a má řízený obsah pevných látek. Suspenze se v potrubí 16 čerpá pístovým čerpadlem 18 a mísí se s recyklovaným vodíkem, zaváděným potrubím 20 a s upravovacím vodíkem zaváděným potrubím 22 před zavedením do válcovité předehřívací pece 22, ze které se odvádí potrubím 24 do rozpouštěcí zóny 26.

Teplota reakčních složek ve výstupním potrubí 24 z předehříváče je přibližně 371 až 404 °C. Při této teplotě je uhlí částečně rozpuštěno v recyklovaném rozpouštědle, částice minerálního zbytku jsou uvolněny z uhelné matrice a právě začínají exotermní hydrogenační a hydrokrakovací reakce. Zatímco teplota suspenze postupně vzrůstá po délce válcovité předehřívací pece 22, suspenze v reakční zóně 26 má celkem rovnoměrnou teplotu. Teplo, vznikající hydrogenačními a hydrokrakovacími reakcemi v reakční zóně 26, zvyšuje teplotu reakčních složek na 339 až 466 °C. Vodík pro rychlé ochlazení, zaváděný potrubím 28, se vstříkuje do reakční zóny 26 na několika místech k řízení teploty. Celkové množství vodíku na suché, zavedené uhlí je 1,24 m³/kg.

Produkt z reakční zóny 26 se odvádí potrubím 29 do separačního systému 30, kde se odděluje pára od kapaliny. Horké páry, odváděné z hlavy separačního systému 30 se ochlazují v sérii výměníků tepla a v neznázorněném přídatném stupni k oddělování páry od kapaliny

a odvádějí se potrubím 32. Kapalný destilát ze separačního systému 30 se vede potrubím 34 do frakcionátoru 36 pracujícího za tlaku okolí. Nezkondenzovaný plyn v potrubí 32 obsahuje nezreagovaný vodík, metan a jiné lehké uhlovodíky a sirovodík a oxid uhličitý. Získaný sirovodík se převádí na elementární síru v nádobě 38, přičemž se síra z procesu odvádí potrubím 40.

Část vyčištěného plynu se vede potrubím 42 pro další zpracování v kryogenním separátoru 44 pro oddělování co největšího množství metanu a etanu jakožto dálkového plynu, který se vede potrubím 46 a pro oddělení propanu a butanu jakožto plynu LPG, který se odvádí potrubím 48. Vodík, vyčištěný na 90% čistotu, se v potrubí 50 mísí se zbylým plynem po odstranění kyselých plynů v potrubí 52 a představuje recyklovaný vodík pro proces, zaváděný potrubím 54 do potrubí 20.

Zbylá suspenze ze separačního systému 30 se vede potrubím 55 a rozděluje se do potrubí 56 a 57. Produkt z potrubí 56 obsahuje první recyklovaný produkt a sestává z rozpouštědla, z produktu o teplotě varu nad 454 °C a z katalyticky působícího minerálního zbytku obsahujícího přidaný katalyzátor. Produkt z potrubí 56 obsahuje hmotnostně přibližně 5 až 40 % minerálního zbytku. Částice minerálního zbytku v produktu z potrubí 56 mají střední průměr přibližně 1 až 10 mikrometrů. Na jeden hmotnostní díl suchého zavedeného uhlí připadá 0,2 až 4 hmotnostní díly produktu z potrubí 56. Z nerecyklované suspenze, vedené potrubím 57, se vede část potrubím 58 do frakcionátoru 36, pracujícího za tlaku okolí, pro oddělení většího podílu suspenze vznikající při procesu. Jiný podíl nerecyklované suspenze se vede potrubím 59 do hydrocyklonu 60 tangenciálním způsobem a v hydrocyklonu 60 se dělí na přetok chudý pevnými částicemi a odváděný potrubím 61 a na spodní produkt bohatý pevnými částicemi a odváděný potrubím 62.

Přetok chudý pevnými částicemi obsahuje hmotnostně přibližně 0,2 až 10 % minerálního zbytku majícího průměr částic 0,5 až 5 mikrometrů. Na jeden hmotnostní díl suchého zavedeného uhlí připadá asi 0,2 až 4 hmotnostní díly přetoku odváděného potrubím 61. Suspenze z potrubí 56 a 61 se buď spojují v potrubí 14 pro recyklování do směšovací nádoby 6, jak shora uvedeno, nebo se do směšovací nádoby 6 recyklují odděleně. Suspenze v potrubí 56 a 61 mají vyšší teplotu, než je teplota ve směšovací nádobě 6, takže se jejich teplem odstraňuje v podstatě veškerá vlhkost ze zavedeného uhlí do směšovací nádoby 6.

Produkty v potrubí 57 a 62 se spojují v potrubí 58 a zavádějí se do frakcionátoru 36 pracujícího za tlaku okolí. Suspenze se ve frakcionátoru 36 destiluje za tlaku okolí, z hlavy se odvádí těžký benzín o teplotě varu do 193 °C potrubím 63 nebo se vede do potrubí 110, střední destilát o teplotě varu 193 až 249 °C se odvádí potrubím 64 a ze dna se odvádí produkt potrubím 66. Produkt ze dna se potrubím 66 zavádí do vakuové destilační věže 68. Získaná směs palivového oleje ze frakcionátoru 36, pracujícího za tlaku okolí, se odvádí potrubím 64 a střední destilát se z vakuové destilační věže 68 odvádí potrubím 70, jakožto hlavní podíl palivového oleje a zavádí se do potrubí 72.

Produkt ze dna vakuové destilační věže 68 obsahuje veškerý produkt o teplotě varu nad 454 °C, nerozpuštěné organické látky a anorganické podíly a je v podstatě prostý jakéhokoli produktu o teplotě varu do 454 °C a uhlovodíkových plynů. Odvádí se potrubím 74 přímo do parciální oxidační zplynovací zóny 76. Kyslík prostý dusíku se pro parciální oxidační zplynovací zónu 76 připravuje v kyslíkové jednotce 78 a vede se do parciální oxidační zplynovací zóny 76 potrubím 80. Pára se do parciální oxidační zplynovací zóny 76 dodává potrubím 82. Minerální podíl ze zavedeného uhlí potrubím 1 a 112 se z procesu odvádějí v podobně inertní strusky potrubím 84, které vychází ze dna parciální oxidační zplynovací zóny 76.

Syntézní plyn se produkuje v parciální oxidační zplynovací zóně 76, jeho část se vede potrubím 86 do konverzní reakční zóny 88 pro konverzi, při které se vodní pára a oxid uhelnatý převádějí na vodík a oxid uhličitý. V zóně 89 pro odstraňování kyselých plynů, se od-

dělí sirovodík a oxid uhličitý. Vodík, vyčištěný na 90 až 100% čistotu, se pak stlačuje na provozní tlak v kompresoru 90 a vede se potrubím 92 jakožto upravovací vodík do válcové předehřívací pece 22 a do reakční zóny 26.

Účinnost procesu se zlepší, jestliže je množství syntézního plynu, produkovaného v parciální oxidační zplynovací zóně 76, dostatečné nejen k dodávání veškerého potřebného molekulárního vodíku pro proces, ale také pro dodávání 5 až 100 % veškerého tepla a energie pro proces bez metanace nebo jiného konverzního stupně. Za tímto účelem se část syntézního plynu, který se nevede do konverzního reaktoru, zavádí potrubím 94 do jednotky 96 pro odstraňování kyselých plynů, kde se z něho odstraní sirovodík a oxid uhličitý. Po odstranění sirovodíku splňuje syntézní plyn požadavky na palivo z hlediska hygieny ovzduší, zatímco odstraněním oxidu uhličitého stoupá tepelný obsah syntézního plynu, takže se může dosahovat vyššího spalného tepla.

Vyčištěný syntézní plyn se vede potrubím 98 do bojleru 100. Bojler 100 je vybaven prostředky pro spalování syntézního plynu, jakožto paliva. Do bojleru 100 se potrubím 102 zavádí voda, převádí se na páru a vede se potrubím 104 k dodávání technologické energie, jako je energie pro pohon pístového čerpadla 18.

Zvláštní proud syntézního plynu z jednotky 96 pro oddělování kyselých plynů se vede potrubím 106 do válcovité předehřívací pece 22, kde se ho využívá jakožto paliva.

Podobně se syntézního plynu může použít v kterémkoliv jiném místě procesu, kde je zapotřebí paliva. Jestliže syntézní plyn nedodává veškeré palivo pro proces, může se zbylé palivo a potřebná energie pro proces dodávat z jakéhokoliv nepremiového paliva připraveného přímo v reakční zóně. Jestliže je to ekonomičtější, může se část energie nebo veškerá energie pro proces, která se neodvozuje od syntézního plynu, dodávat z venkovního zdroje, který není znázorněn; takovou energií je například elektrická energie.

P ř í k l a d 1

Následující zkoušky ukazují vstřikování pyritu a okují z válcovny při procesu ztekucování uhlí bez použití recyklované suspenze. Při těchto zkouškách se tedy ztekucování uhlí rozpouštědlem bez recyklování suspenze provádí jak bez přídavku, tak s poměrně velkým přídavkem práškovitého pyritu vzorce FeS_2 , získaného z promývací vody surového uhlí a s poměrně velkým množstvím práškovitých okují z válcoven, které jsou vlastně oxidem železnatoželezitým vzorce Fe_3O_4 . Okuje vznikají na povrchu železa při jeho válcování za horka. Oxidy železa mají sklon k sulfidaci v průběhu procesu v důsledku reakce se sirovodíkem. Podmínky a výsledky zkoušek jsou uvedeny v tabulce 1.

Hodnoty, uvedené v tabulce, byly publikovány v měsíčním zpravodaji Solvent Refined Coal (SRC) Process (Proces rafinace uhlí rozpouštědlem), Monthly Report for the Period February, 1978, společnosti Pittsburg and Midway Coal Mining Co., publikovaném v březnu 1978, United States Department of Energy, číslo Contract No. EX-76-C-01-496, FE/496-147 UC-90d, str. 14.

T a b u l k a 1

Technologické podmínky

Uhlí	prané pittsburgské
Tlak v reakční zóně	13,5 MPa
Teplota v reakční zóně	450 °C
Hmotnostní poměr rozpuštědlo/uhlí	1,56
Jmenovitá doba prodlevy suspenze v reakční zóně	26,6 minut
Poměr vodík/vsázka	1,05 m ³ /kg

Výtěžky

Přísada	Žádná	Pyrit	Pyrit	Okuje Fe ₃ O ₄
Přísada celkem				
% hmotnostní vztaženo na suché uhlí	0,0	3,0	7,5	4,25
Železo v zaváděné suspenzi = železo v uhlí + přidávané, % hmotnostní vztaženo na suché uhlí	0,9	2,1	3,9	3,9
Výtěžky v % hmotnostních vztaženo na suché uhlí				
Uhlovodíky s 1 až 4 atomy uhlíku	4,9	4,8	5,0	4,5
Veškerý produkt s alespoň 5 atomy uhlíku a s teplotou varu do 454 °C	17,7	17,8	18,4	13,6
Produkt o teplotě varu nad 454 °C	62,0	62,9	62,4	65,5
Nerozpuustný organický podíl	6,4	6,3	6,7	7,8
Popel	11,0	8,2	7,5	10,6

Hodnoty v tabulce ukazují, že při ztekucování uhlí rozpouštědlem bez recyklování suspenze přidávání i poměrně velkého množství práškovitého pyritu nebo okují z válcoven ne-zlepšuje výtěžek procesu. Přidávání pyritu nemá žádného významného vlivu, zatímco přidávání okují z válcoven vede ke snížení výtěžku tekutého oleje a uhlovodíkových plynů se současným zvýšením výtěžku produktu o teplotě varu nad 454 °C.

P ř í k l a d 2

Tyto zkoušky ukazují vliv přísady práškovitého pyritu, získaného z prací vody pro surové uhlí, na proces ztekucování uhlí, při kterém se využívá recyklování suspenze. Podmínky a výsledky zkoušek jsou uvedeny v tabulce 2.

Hodnoty, uvedené v tabulce, byly publikovány v měsíčním zpravodaji Solvent Refined Coal (SRC) Process, Monthly Report for the Period March, 1978 společnosti The Pittsburg and Midway Coal Mining Co., publikovaném v dubnu 1978, ministerstvem United States Department of Energy, číslo Contract No. EX-76-C-01-496. FE/496-148 UC-90d, str. 13.

T a b u l k a 2

Zavedené uhlí	Prané pittsburgské		
Jmenovitá doba prodlevy, hodiny	0,99	0,99	1,01
Rychlost zavedení uhlí, kg/h/m ³	339,2	344,0	340,8
Složení suspenze v mísici nádobě, % hmotnostní uhlí	29,3	29,7	30,0
Recyklovaná suspenze s rozpouštědlem	68,5	69,4	70,0
Přísada - pyrit	2,2	0,9	0,0
Složení suspenzní směsi v mísici nádobě, % hmotnostní uhlí	29,3	29,7	30,0
Tekuté rozpouštědlo o teplotě varu 193 až 454 °C	23,8	20,9	21,5
Produkt o teplotě varu nad 454 °C	26,4	32,7	34,3
Popel z recyklované suspenze	12,4	9,6	7,4
Nerozpustný organický podíl z recyklované suspenze	5,9	6,2	6,8
Přísada - pyrit ^{x)}	2,2	0,9	0,0
Rychlost zavedení vodíku, % hmotnostní vztaženo na suspenzi	4,61	4,62	4,71
m ³ /kg uhlí	1,83	1,82	1,83
Jmenovitá teplota uhlí v reakční zóně °C	455,0	455,0	455,0
Tlak, MPa	15,75	15,75	15,75
Výtěžky, % hmotnostní vztaženo na vlhkosti prosté uhlí			
voda reakční	6,8	6,0	5,8
oxid uhelnatý, oxid uhličitý, sirovodík, amoniak	4,5 ^{a)}	3,8 ^{a)}	3,2
uhlovodíky s 1 až 4 atomy uhlíku	17,6	17,2	16,6

pokračování tabulky 2

Zavedené uhlí	Prané pittsburgské		
těžký benzin (od C ₅) o teplotě varu do 193 °C	11,4	9,4	7,3
střední destilát o teplotě varu 193 až 249 °C	7,8	7,9	6,8
těžký destilát, teplota varu vyšší než 249 °C do 454 °C	25,5	23,6	23,4
Celkový olej od C ₅ do teploty varu 454 °C	44,7	40,9	37,5
produkt o teplotě varu nad 454 °C	23,5	27,5	29,8
nerozpustný organický podíl	5,2	5,2	5,9
popel	6,2 ^{b)}	6,1 ^{b)}	6,4
Celkem	108,5 ^{c)}	106,8 ^{c)}	105,2
Zreagovaný vodík	5,8	5,8	5,2
konverze, procenta	94,5	94,4	93,7

x) pyrit z praní uhlí obsahuje 85 % pyritu, 15 % kamene, 100 % prochází sítím 150 mesh

a) zahrnuje sirovodík z přidaného pyritu

b) opraveno pro popel z přidaného pyritu

c) celek není roven 100 + % vodíku pro přidaný pyrit

Hodnoty v tabulce ukazují, že při ztekucování uhlí za recyklování vznikající suspenze má přidávání pyritu, získaného z vody pro praní uhlí, větší vliv na proces. Hodnoty ukazují, že 0,0; 0,9 a 2,2 % hmotnostní přidaného pyritu vedou k nízkému výtěžku produktu o teplotě varu nad 454 °C, přičemž tento výtěžek odpovídá 29,8; 27,5 a 23,5 % hmotnostním a výtěžek destilátu s větším počtem atomů uhlíku než 5 je 37,5; 40,9 a 44,7 % hmotnostních. Pyrit má tedy značný příznivý vliv na proces ztekucování uhlí rozpouštědlem, při kterém se využívá recyklování suspenze. Naproti tomu hodnoty v tabulce 1 dokládají, že ani větší množství pyritu nemá značnějšího vlivu na proces, pokud se nevyužívá recyklování suspenze.

Hodnoty v tabulce 1 a 2 tedy dokládají, že použití recyklované suspenze zvyšuje katalytickou účinnost pyritu, zatímco není pyrit katalyticky aktivní, jestliže se přidává i ve větším množství v nepřítomnosti recyklované suspenze.

P ř í k l a d 3

V tomto příkladu se zjišťuje distribuce velikosti částic, vyjádřené jakožto průměr částic v mikrometrech, pyritu a okují z válcoven, přidávaných do procesu ztekucování uhlí ve zkouškách podle příkladu 1 a 2. Zjišťuje se také vliv specifické hmotnosti a distribuce velikosti částic, tvořených minerálním zbytkem obsahujícím anorganické minerály plus nerozpuštěné organické podíly, ze zavedeného uhlí při dvou typických ztekucovacích procesech, při kterých se neprovádí recirkulace suspenze. Konečně se zkoumá distribuce velikosti částic a specifická hmotnost částic minerálního zbytku ze zavedeného uhlí obsažených ve výtoku typického ztekucovacího procesu využívajícího recyklování suspenze. Výsledky všech těchto zkoušek jsou uvedeny v tabulce 3.

T a b u l k a 3

Hmotnostní procento částic menších, než je udáný rozměr

Menší než uvedený rozměr	Okuje jako přísada (práškovitá)	Pyrit jako přísada (práškovitý)	Minerální zbytek ze zavedeného uhlí při procesu bez recyklování suspenze	Minerální zbytek ze zavedeného uhlí při procesu s recyklováním suspenze
průměr v mikrometrech	% hmotnostní	% hmotnostní	A % hmotnostní	B % hmotnostní
0,5	0,5	7,0	1,5	2,5
1,0	1,5	11,0	7,5	8,5
2,0	7,5	16,5	25,0	26,0
3,0	15,0	22,0	43,0	40,0
4,0	23,0	26,0	55,0	50,0
5,0	31,0	29,0	63,0	56,0
8,0	52,5	38,0	72,0	64,0
10,0	65,0	42,0	73,0	67,0
20,0	94,0	58,0	77,0	72,0
30,0	99,0	70,0	79,0	77,0
Střední specifická hmotnost částic g/cm^3 při teplotě 30 °C	5,38	4,17	2,48	2,66
Specifická hmotnost zkoušené kapaliny g/cm^3 při teplotě 30 °C	1,08	1,08	1,08	1,08
				1,12

Tabulka 3 ukazuje, že částice okují z válcoven jakožto vsázka do procesu ztekucování uhlí při pokusech podle tabulky 1 a 2 mají poněkud větší rozměr a přidávané částice pyritu mají mírně větší rozměr, než je typický rozměr částic minerálního zbytku získaného z uhelné vsázky při ztekucovacím procesu bez recyklování suspenze. Tabulka 3 dále ukazuje, že částice minerálního zbytku za zavedené uhelné vsázky a obsažené ve výtoku procesu používajícího recyklování suspenze jsou menší než částice minerálního zbytku z uhelné vsázky při procesu, při kterém se nerecykluje suspenze.

Tabulka 3 konečně ukazuje, že je největší rozdíl mezi střední specifickou hmotností částic a mezi specifickou hmotností zkoušené kapaliny, která odpovídá specifické hmotnosti ztekuceného uhlí spojeného normálně s částicemi, v případě přidávaných okují z válcoven a pyritu, menší rozdíl těchto specifických hmotností je v případě minerálního zbytku vznikajícího ze vsázkového uhlí při ztekucovacím procesu bez recyklování suspenze a nejmenší rozdíl

mezi specifickými hmotnostmi je při ztekucování uhlí, při kterém se používá recyklované suspenze.

Při provozování hydrocyklonu k oddělení malých částic od velkých se uplatňuje maximální separační síla při oddělování malých částic majících malý rozdíl specifické hmotnosti ve srovnání s doprovázející kapalinou od velkých částic majících velký rozdíl specifické hmotnosti. Hodnoty v tabulce 3 ukazují, že při procese ztekucování uhlí za recyklování suspenze vznikají menší částice mající menší rozdíl specifické hmotnosti než při podobném procese prováděném bez recirkulování suspenze. Hodnoty v tabulce 3 tedy ukazují, že přidané sloučeniny železa mají katalytické působení při zkouškách podle příkladu 2, nikoliv však při zkouškách podle příkladu 1, jelikož recyklování snižuje velikost částic přidaných pevných látek. Recyklování zřejmě podporuje chemickou reakci mezi anorganickými minerálními látkami a sirovodíkem, vodíkem nebo jinými látkami v reakčním prostředí, čímž dochází ke změně velikosti, hustoty a složení suspendovaných potenciálně katalytických částic.

Při způsobu podle vynálezu je objeven, že přidané částice potenciálně katalytických látek, jako jsou sulfidy železa, které nejsou katalyticky aktivní nebo jejichž katalytická účinnost je minimální, vykazují snížení velikosti a/nebo specifické hmotnosti nebo konverzi na chemicky aktivnější stav vlivem opakovaného recyklování a převádějí se na vysoce katalyticky aktivní částice. Katalytická aktivita pevného katalyzátoru vzrůstá se vzrůstajícím povrchem částic a vnější povrch vzrůstá se zmenšujícím se průměrem částic. Při ztekucovacím procesu, při kterém se používá jediného průchodu, mají částice přidaných okují z válcoven nebo částice pyritu zřejmě velikost při zavádění do procesu, která je příliš velká, než aby mohly být katalyticky aktivní. Vlivem opakovaného recyklování při zkouškách podle tabulky 2 se velikost částic vstřikovaného pyritu zřejmě snižuje a zároveň se snižuje jejich hustota vlivem chemické přeměny, takže se stávají katalyticky aktivnější a dokonce mnohem katalyticky aktivnější ve srovnání s minerálním zbytkem zavedeným uhelnou surovinou.

Vynález využívá hydrocyklonu ke znásobení tohoto objeveného vlivu recyklování na velikost a specifickou hmotnost recyklovaných katalytických částic. Ovlivněné katalytické částice se mohou získávat jak ze zavedeného uhlí, tak se mohou přidávat. Hydrocyklon umožňuje výhodné recyklování poměrně malých částic ke zvýšení koncentrace těchto částic v procese.

Je objeven, že recyklování suspenze má vliv na přidané nebo v procesu vznikající částice, jak je doloženo v tabulce 3, což umožní znásobení této přednosti při procesu ztekucování uhlí. Podle vynálezu pracuje hydrocyklon paralelně s recyklováním primární suspenze a přetok hydrocyklonu se recykluje paralelně s primární recyklovanou suspenzí nebo spolu s ní. Hydrocyklonový přetok selektivně koncentruje pro recyklování poměrně malé částice s nízkou hmotností přísad nebo minerálního zbytku a selektivně odděluje větší částice s vyšší hustotou ze zóny ztekucování uhlí. Hydrocyklonový přetok tedy selektivně zvyšuje podíl poměrně malých částic k celkovému obsahu pevných částic v recyklované suspenzi jako celku a ve ztekucovací zóně tak snižuje střední průměr částic v recyklované suspenzi.

Jestliže katalytické pevné podíly zahrnují přidaný katalyticky působící minerál nebo obsahují minerální zbytek získaný ze zavedeného uhlí, nebo obsahují obě tyto složky, využívá se při způsobu podle vynálezu objeveného snižování střední velikosti částic těchto pevných látek a tento jev se násobí, čímž se zlepšuje katalytická aktivita pevných částic.

Jev snižování velikosti částic se zvětšuje vzájemně závislým recyklováním prvního recyklovaného produktu a přetoku hydrocyklonu jakožto druhého recyklovaného produktu. Tyto recyklované produkty se vedou paralelně a mimo ztekucovací zónu. Aby tyto recyklované produkty vzájemně zesilovaly snižování rozměru technologických pevných částic, musí být technologické pevné částice dostatečně malé, aby se udržely v technologické suspenzi a byly touto suspenzí přenášeny bez jakéhokoliv trvalého hromadění v reaktoru. Trvalé hromadění nebo ukládání pevných částic v reaktoru (například vytváření pevné vrstvy katalyzátoru) by znamenalo nedostatečné využití reaktorového prostoru poměrně velkými částicemi pevné

hmoty, jejichž neschopnost vytékat z reaktoru by bránila výhodám dosahovaným při způsobu podle vynálezu.

Kromě toho poměrně velké částice zůstávající trvale v reaktoru mohou zvětšovat svůj rozměr tím, že se na nich ukládají menší cirkulující částice, takže zadržování pevných částic v reaktoru může ovlivňovat nepříznivě velikost částic, jejichž rozměr se má při způsobu podle vynálezu zmenšovat.

Vzájemně se ovlivňující první recyklovaný produkt a hydrocyklonový přetok jakožto druhý recyklovaný produkt snižují střední průměr technologických pevných částic, čímž se podporuje jejich katalytický vliv při procesu za daného recyklování veškerých pevných částic. Podporovaný katalytický vliv vede ke zvýšení výtěžku ztekuceného uhlí za daného recyklování veškerých pevných částic.

P ř í k l a d 4

Hodnoty v tabulce 2 ukazují, že při ztekucování uhlí za použití vstřikování recyklované suspenze pyritu v různém množství, nebo, což je rovnocenné, za recyklování různou rychlostí hydrocyklonového přetoku obsahujícího malé částice minerálního zbytku, dochází ke snížení obsahu produktu o teplotě varu nad 454 °C v mísicí nádobě pro zavedené uhlí. Jelikož se obsah produktu o teplotě varu nad 454 °C v mísicí nádobě pro zavedené uhlí odvozuje přímo z recyklované suspenze a jelikož nerecyklovaný podíl této recyklované suspenze tvoří uhlovodíkovou surovinu pro zplynovací zónu integrovanou se ztekucovací zónou shora popsaným způsobem, projevuje se snížená koncentrace produktu o teplotě varu nad 454 °C v nádobě pro mísení vsázky snížením obsahu normálně pevného ztekuceného uhlí ve vsázce pro zplynovač. Takové snížení obsahu produktu o teplotě varu nad 454 °C ve vsázce pro zplynovač je výsoce výhodné, jelikož, jak shora uvedeno, vysoká tepelná účinnost integrovaného procesu ztekucování a zplynování vyžaduje nižší výtěžek normálně pevného ztekuceného uhlí, což je jinak někdy dosažitelné z procesu ztekucování uhlí za snížené čerpatelnosti suspenze.

Hodnoty v tabulce 2 tedy udávají, že se způsobu podle vynálezu může použít s vysokou výhodou pro integrovaný způsob ztekucování a zplynování uhlí, při kterém se určitá část suspenze produktu o teplotě varu nad 454 °C recykluje a zbylá tvoří vsázku do zplynovače.

Při způsobech podle známého stavu techniky recyklované suspenze a suspenze zaváděná do zplynovače obsahují alikvotní rozdělení velikosti částic. Při způsobu podle vynálezu se však suspendované částice v suspenzi produktu o teplotě varu nad 454 °C alespoň částečně dělí podle velikosti částic, přičemž podíl recyklované suspenze je poměrně bohatší na menší částice a podíl suspenze, zaváděné do zplynovače, je poměrně bohatší na větší částice ve srovnání s rozdělením velikosti částic v nedělené produkované suspenzi. Toto rozdělení částic suspenze podle velikosti umožňuje novým způsobem v integrovaném procesu ztekucování a zplynování snížit produkt o teplotě varu nad 454 °C.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob ztekucování uhlí, při kterém se zavádí uhlí s obsahem minerálních látek, vodík, recyklovaný produkt o teplotě varu 193 až 454 °C, recyklovaný produkt o teplotě varu nad 454 °C a recyklovaný minerální zbytek do reakční zóny, kde uhlovodíkový materiál reaguje za vzniku směsi obsahující uhlovodíkové plyny, produkt o teplotě varu až 454 °C a produkt o teplotě varu nad 454 °C a suspendované minerální látky, produkt z reakční zóny se vede do separátoru plynné a kapalné fáze, z jehož hlavy se odvádí vodík, uhlovodíkové plyny a těžký benzin o teplotě varu až 193 °C a oddělují se tak od zbylé suspenze obsahující produkt o teplotě varu 193 až 454 °C a produkt o teplotě varu nad 454 °C se suspendova-

ným minerálním zbytkem, vyznačený tím, že se první podíl této suspenze zavádí zpět do reakční zóny, druhý podíl této suspenze se zavádí do separační zóny a třetí podíl této suspenze se zavádí do hydrocyklonu, přičemž se z hlavy hydrocyklonu odvádí suspenze obsahující produkt o teplotě varu 193 až 454 °C, produkt o teplotě varu nad 454 °C a částice suspendovaného minerálního zbytku o menším průměru, než mají částice prvního podílu suspenze, tento přetok z hydrocyklonu se vrací do reakční zóny a ze dna hydrocyklonu se odvádí suspenze obsahující produkt o teplotě varu 193 až 454 °C a produkt o teplotě varu nad 454 °C s částicemi suspendovaného minerálního zbytku o větším průměru, než mají částice prvního podílu suspenze, přičemž se tato suspenze zavádí do separační zóny.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že střední průměr částic minerálního suspendovaného zbytku v první podílu suspenze je 1 až 10 mikrometrů a střední průměr částic suspendovaného minerálního zbytku z přetoku hydrocyklonu je 0,5 až 5 mikrometrů.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že suspenze z přetoku obsahuje méně než alikvotní hmotnostní podíl pevných částic a suspenze ze dna hydrocyklonu obsahuje více než alikvotní hmotnostní podíl pevných částic ve srovnání s hmotnostním podílem pevných částic ve třetím podílu suspenze.

4. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že separační zónou pro druhý podíl suspenze a pro suspenzi ze dna hydrocyklonu je vakuová destilace.

5. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se druhý podíl suspenze filtruje a filtrát se vrací zpět do reakční zóny.

6. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že třetí podíl suspenze představuje 10 až 75 % hmotnostních zbytkové suspenze jako celku.

7. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že zbytková suspenze obsahuje 5 až 40 % hmotnostních pevných podílů.

8. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že suspenze přetoku z hydrocyklonu obsahuje 0,2 až 20 % hmotnostních pevných podílů.

9. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že vsázkové uhlí obsahuje alespoň 15 % hmotnostních a s výhodou alespoň 20 % hmotnostních anorganických minerálních látek, vztaženo na hmotnost suchého uhlí.

222293

obr.



