



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 08.08.74 (P. 173333)

Pierwszeństwo: 04.03.74 Stany Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 13.03.76

Opis patentowy opublikowano: 31.10.1980

Int. Cl.²

C10G 1/04

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Gulf Oil Corporation, Pittsburgh (Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób wytwarzania pozbawionego popiołu paliwa stałego i ciekłego z węgla

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania pozbawionego popiołu paliwa stałego i ciekłego z węgla.

Wynalazek dotyczy sposobu upłynniania za pomocą rozpuszczalnika, celem wytworzenia paliwa stałego o obniżonej lub małej zawartości popiołu oraz rafinatu ciekłego paliwa węglowodorowego z surowego węgla, zawierającego popiół.

Korzystnymi surowcami węglowymi, zawierającymi wodor są węgle bitumiczne i podbitumiczne oraz lignity.

Sposobem według wynalazku wytwarza się paliwo stałe pozbawione popiołu (upłynniony węgiel) wraz z możliwie największą ilością paliwa ciekłego, pochodzącego z węgla, przy równoczesnym wzbogaceniu produktu ciekłego kosztem wytwarzanego paliwa stałego. Paliwo ciekłe jest produktem bardziej wartościowym, jednakże wytwarzanie jego jest ograniczone, ponieważ towarzyszy mu powstawanie niepożądanego częstokroć współproduktu, gazów węglowodorowych. Chociaż paliwo ciekłe ma większą wartość ekonomiczną niż stałe paliwo pozbawione popiołu, to jednak powstające jednocześnie węglowodory gazowe mają mniejszą wartość ekonomiczną niż bezpopiołowe paliwo stałe czy też paliwo ciekłe, a proporcjonalnie do węgla zawierają więcej wodoru niż paliwo stałe czy ciekłe, a zatem wytwarzanie ich jest także stratą wodoru.

Węglowodory gazowe powstają przede wszyst-

2

kim w reakcji wodorokrakingu, a ponieważ ich powstawanie jest niepożądane, w sposobie według wynalazku nie stosuje się żadnych zewnętrznych katalizatorów jako że wzmagają one aktywność wodorokrakingu w procesie upłynniania węgla. Gdy surowy węgiel poddawany jest upłynnianiu we względnie niskiej temperaturze, rozpuszczony produkt zawiera w przeważającej proporcji paliwo wielkocząsteczkowe, które jest substancją stałą w temperaturze pokojowej.

W czasie, gdy mieszanina rozpuszczalnika i rozpuszczanego węgla jest kolejno filtrowana, celem oddzielenia popiołu i węgla nierozpuszczonego, a następnie filtrat poddawany jest destylacji próżniowej, wówczas ten wysokowrzący produkt, paliwo stałe, odzyskiwane jest jako pozostałości próżniowe. Takie odpopielone pozostałości próżniowe przedstawiane są tutaj jako pozostałości próżniowe lub odpopielone paliwo stałe. Są one chłodzone do temperatury pokojowej na transporterze taśmowym i zeskrobywane jako odpopielone paliwo węglowodorowe, w formie stałych odłamków.

W miarę stałego wzrostu temperatury procesu upłynniania, pozostałości próżniowe (odpopielone paliwo stałe), które stanowią polimer o wysokim ciężarze cząsteczkowym, przekształcane są w paliwo węglowodorowe o niższym ciężarze cząsteczkowym, ciekłe, zbliżone chemicznie do rozpuszczalnika technologicznego i mające zbliżony zakres

temperatury wrzenia. Paliwo jako ciekły produkt jest częściowo zawracane z rozpuszczalnikiem technologicznym do kolejnego przejścia i przedstawiane jest tutaj bądź jako paliwo ciekłe bądź rozpuszczalnik nadmiarowy.

Wytwarzanie paliwa ciekłego zachodzi przy depolimeryzacji paliwa stałego poprzez różne reakcje takie, jak usuwanie heteroatomów, włącznie z siarką i tlenem. Jako wynik reakcji depolimeryzacji, paliwo ciekłe ma nieco wyższą proporcję wodoru do węgla w stosunku do paliwa stałego, a zatem odpowiednio większe ciepło spalania. Pożądanym jest więc w tym procesie przekształcenie możliwie dużej ilości pozostałości próżniowych (paliwo stałe) w produkt o lotności zbliżonej do rozpuszczalnika (paliwo ciekłe) jako że paliwo ciekłe jest ekonomicznie bardziej cenne niż paliwo stałe.

W miarę wzrostu temperatury upłynniania wzrasta proporcja pozostałości próżniowych przekształconych w paliwo o lotności rozpuszczalnika, aż do momentu osiągnięcia temperatury, przy której przekształcanie pozostałości próżniowych w paliwo ciekłe przebiega już tylko za cenę nadmiernego i marnotrawnego powstawania stosunkowo bogatego w wodór współproduktu, węglowodorów gazowych, co spowodowane jest rozpoczęciem termicznego wodorokrakingu. Sposób niniejszy wytwarza 20 lub 40 do 80 procent wagowych odpopielonego paliwa stałego w stosunku do bazy węgla surowego MAF (bez wilgoci i popiołu), pozostały produkt jest przede wszystkim paliwem ciekłym.

Celem sposobu według wynalazku jest możliwie najlepsze uniknięcie wodorokrakingu, a przynajmniej zapobiegnięcie powstawaniu węglowodorów gazowych, ponieważ powstawanie gazów zmniejsza wydajność pożądaných produktów paliwa stałego odpopielonego i paliwa ciekłego. Cel ten zostaje osiągnięty, zgodnie z niniejszym wynalazkiem, przez przeprowadzenie procesu upłynniania w dwóch oddzielnych etapach, z których każdy stosuje inną temperaturę. W jednym zastosowaniu niniejszego wynalazku powstaje mniej niż 6 procent wagowych węglowodorów gazowych w stosunku do bazy MAF (bez wilgoci i popiołu) surowca węglowego. Ograniczenie powstawania gazowych węglowodorów stanowi o granicy produkcji ciekłego paliwa, a zatem również o granicy produkcji paliwa stałego.

Bardzo ważną zaletą dwutemperaturowego sposobu według wynalazku jest to, że dopuszczony jest etap wysokotemperaturowy, po którym może być obniżony stopień zawartości siarki. Do usunięcia siarki wymagane są względnie wysokie temperatury, natomiast temperatury poniżej wymaganego poziomu nie są efektywne w jej usuwaniu. Wysokie temperatury, wymagane dla efektywnego usuwania siarki, wywołują także wodorokraking, jednakże reakcja wodorokrakingu jest bardziej uzależniona od czasu i przez gwałtowne zatrzymanie procesów wysokotemperaturowych osiąga się zmniejszenie stopnia zawartości siarki przy minimalnym wodorokrakingu. Gdy stosuje się sposób dwutemperaturowy, wyciek z zagrze-

wacza powinien korzystnie być ochłodzony o 25°C co najmniej, jednak tak silnie jak o 50 do 100°C, przed dostarczeniem do reaktora upłynniającego. W niektórych przypadkach efektywnym może być chłodzenie w mniejszym zakresie takim, jak przynajmniej o 10, 15 lub 20°C poniżej maksymalnej temperatury wyjściowej.

Reaktor pierwszego etapu procesu jest zagrzewaczem rurowym, przez który we względnie krótkim czasie przepływa zawiesina surowego węgla i rozpuszczalnika, strumieniem w zasadzie laminarnym, osiągając wzrost temperatury w czasie przepływu przez rurę. Zagrzewacz rurowy ma proporcję długości na ogół przynajmniej 100, a korzystnie przynajmniej 1000. W przepływającym strumieniu zachodzi wzrastająca ilość reakcji wraz ze wzrostem temperatury od niskiej temperatury początkowej do maksymalnej temperatury wyjściowej, w której masa pozostaje przez krótki tylko okres czasu. Reaktor drugiego etapu jest naczyniem większym, zajmującym stosunkowo dłuższy czas przebywania w temperaturze zasadniczo ujednoliconej.

Korzystnie, pomiędzy etapami stosuje się regulowane chłodzenie wymuszone, przez co temperatura drugiego etapu jest niższa od temperatury maksymalnej zagrzewacza. Chociaż etap zagrzewaczowy prowadzony jest w przepływie laminarnym, bez istotnego mieszania wstecznego, to w etapie reaktora upłynniającego zachodzi pełne wymieszanie roztworu z ujednoliceniem temperatury w reaktorze. Dane przedstawione poniżej pokazują, że rozdzielnotemperaturowy proces upłynniania daje w rezultacie wysoki stopień przemiany surowego węgla w odpopielone paliwo stałe i paliwo ciekłe a proporcja cieczy do paliwa stałego zostaje podwyższona przy uniknięciu nadmiernej produkcji współproduktu gazów węglowodorowych. Pokazano niżej, że takie rezultaty są łatwiej osiągnięte przy zastosowaniu procesu rozdzielnotemperaturowego niż w przypadku zastosowania procesu, mającego ujednoliconą temperaturę w obydwu etapach, nawet jeśli ujednolicona temperatura jest równa którejkolwiek z temperatur operacji rozdzielnotemperaturowej.

Rozpuszczalnik węgla w procesie zawiera związki hydroaromatyczne. Węgiel zostaje zawieszony w rozpuszczalniku, celem dostarczenia do pierwszego, zagrzewaczowego etapu. W pierwszym etapie przenoszenia wodoru od związków hydroaromatycznych rozpuszczalnika do substancji węglowodorowej w węglu przebiega jako wynik nasiąkania węgla i odmycia polimerów węglowych od minerałów węgla. Zakresem maksymalnych temperatur, odpowiednim w pierwszym (zagrzewaczowym) etapie jest zasadniczo 400 do 525°C lub korzystnie 425 do 500°C. Jeśli nie ma odpowiednich urządzeń do operowania gazowym współproduktem węglowodorowym, górną granicę temperatury powinno stanowić 470°C, lub mniej, w celu zmniejszenia wytwarzania produktów gazowych. Czas przebywania dla etapu zagrzewaczowego wynosi na ogół 0,01 do 0,25 godziny lub korzystnie 0,01 do 0,15 godziny.

W etapie drugim (upłynniającym) procesu według wynalazku, wiązki rozpuszczalnika, które zostały zubożone w wodór i przekształcone w ich poprzedniki aromatyczne przez przekazanie wodoru do węgla w pierwszym etapie, poddawane są działaniu wodoru gazowego i przekształcane w wiązki hydroaromatyczne, celem zawrócenia do pierwszego etapu. Temperatura w etapie upłynniającym wynosi na ogół 350 do 475°C, a korzystnie 400 do 450°C. Czas przebywania dla etapu upłynniającego wynosi na ogół 0,1 do 3,0 godzin, a korzystnie 0,15 do 1,0 godziny. Temperatura w etapie upłynniającym korzystnie jest niższa od maksymalnej temperatury etapu zagrzewaczowego. Pomiędzy zagrzewaczem a reaktorem upłynniającym może być zastosowany dowolny odpowiedni układ chłodzenia. Na przykład, uzupełniający wodór może być dostarczony do procesu między etapami zagrzewaczowym i upłynniającym lub też może być zastosowany wymiennik ciepła. Również czas przebywania w zagrzewaczu jest mniejszy niż czas przebywania w reaktorze upłynniającym.

Objętościowa prędkość przepływu w procesie (objętość zawiesiny na godzinę i na objętość reaktora) zawiera się na ogół w zakresie od 0,2 do 8,0, a korzystnie 0,5 do 3,0. Proporcja wodoru do zawiesiny zawiera się na ogół w zakresie od 200 do 10 000 standardowych stóp sześciennych na baryłkę, a korzystnie 500 do 5000 standardowych stóp sześciennych na baryłkę (3,6 do 180 na ogół i korzystnie 9 do 90 Nm³/100 l). Proporcja wagi zawracanego produktu, rozpuszczalnika do węgla w zawieszynie zasilającej zawiera się na ogół w zakresie od 0,5 : 1 do 5 : 1, a korzystnie od 1,0 : 1 do 2,5 : 1.

Reakcje w obydwu etapach przebiegają w styczności z gazowym wodorem i w obydwu etapach heteroatomy siarki i tlenu są usuwane z rozpuszczonego odpopielonego polimeru węglowego, dając w wyniku depolimeryzację i przekształcanie rozpuszczonych polimerów węglowych na wolne rodniki o zmniejszonym ciężarze cząsteczkowym i pozbawione siarki i tlenu. Takie wolne rodniki wykazują tendencję do ponownego polimeryzowania w wysokich temperaturach osiąganych w etapie zagrzewaczowym, jednak w zmniejszonej temperaturze w etapie upłynniania, wolne rodniki ulegają stabilizacji wobec ponownego polimeryzowania przez przyłączenie wodoru do wolnych wartościowości rodników. Obecny proces może wyzyskiwać tlenek węgla i parę wodną, łącznie z wodorem lub w jego miejsce, jako że tlenek węgla i para wodna reagują dając wodór. Para wodna może pochodzić z wilgotnego węgla lub może być wtryskiwana jako woda. Reakcja wodoru z wolnymi rodnikami przebiega wyraźniej we względnie niskiej temperaturze reaktora upłynniającego niż w wyższej temperaturze wyjściowej zagrzewacza.

Korzystnie stosowany w procesie, przy rozruchu rozpuszczalnik jest pochodną węgla. Jego skład będzie zmienny, zależnie od właściwości węgla z jakiego pochodzi. Na ogół rozpuszczalnik jest cieczą bogatą w wiązki aromatyczne, otrzymaną w poprzedniej obróbce paliwa i na ogół wrze w

zakresie temperatur od około 150° do 450°C. Pozostała ogólna charakterystyka zawiera gęstość około 1,1 i proporcję molową węgla do wodoru w zakresie około 1,1 i proporcję molową węgla do wodoru w zakresie od około 1,0 do 0,9 do około 1,0 do 0,3. Jako rozpuszczalnik rozruchowy w procesie może być wykorzystany dowolny organiczny rozpuszczalnik węgla. Rozpuszczalnikami szczególnie użytecznym jako rozruchowy jest olej antracenowy, mający zakres wrzenia około 220°C do 400°C. Jednakże rozpuszczalnik rozruchowy jest tylko chwilowym składnikiem procesu, jako że w czasie przebiegu procesu, rozpuszczane frakcje węgla surowego tworzą rozpuszczalnik dodatkowy, który połączony z rozpuszczalnikiem rozruchowym stanowi ogólną ilość rozpuszczalnika przewyższającą ilość rozpuszczalnika rozruchowego. Zatem, rozpuszczalnik pierwotny stopniowo traci swój charakter i zbliża się składem do rozpuszczalnika wytworzonego przez rozpuszczenie i depolimeryzację węgla w procesie. Dzięki temu w każdym przejściu procesu do rozruchu, rozpuszczalnik może być traktowany jako część ciekłego produktu wytworzonego w poprzedniej ekstrakcji surowego węgla.

W sposobie według wynalazku czas przebywania w zagrzewaczu jest krytyczny dla całości upłynniania. Chociaż trwanie procesu rozpuszczania może zmieniać się dla poszczególnych obrabianych węgli, to zmiany lepkości zawiesiny w czasie jej przepływu wzdłuż rury zagrzewacza dostarczają parametru do określenia czasu przebywania zawiesiny w etapie zagrzewaczowym. Lepkość elementu roztworu zasilającego, przepływającego po przez zagrzewacz, początkowo wzrasta, po czym następuje obniżenie lepkości w miarę postępującego rozpuszczania zawiesiny. Lepkość może wzrosnąć ponownie w temperaturze zagrzewacza, jednakże czas przebywania w zagrzewaczu zostaje zakończony przed dopuszczeniem do drugiego, względnie dużego wzrostu lepkości.

Korzystnym sposobem do ustalenia czasu odpowiedniego dla zakończenia etapu zagrzewaczowego jest wyzyskanie „lepkości względnej” roztworu utworzonego w zagrzewaczu, która jest stosunkiem lepkości wytworzonego roztworu do lepkości rozpuszczalnika dostarczanego do procesu, mierząc obydwie lepkości przy 99°C. Zgodnie z tym, termin „lepkość względna”, wykorzystany tutaj, określany jest jako lepkość elementu roztworu w temperaturze 99°C dzielona przez lepkość samego rozpuszczalnika dostarczonego do układu, mierzona przy 99°C, to jest:

$$\text{lepkość względna} = \frac{\text{lepkość roztworu przy } 99^{\circ}\text{C}}{\text{lepkość rozpuszcz. przy } 99^{\circ}\text{C}}$$

Lepkość względna może być zastosowana jako wskaźnik czasu przebywania dla roztworu w zagrzewaczu. W miarę jak postępuje rozpuszczanie zawiesiny w czasie przepływu poprzez zagrzewacz, „lepkość względna” początkowo rośnie powyżej wartości 20 do momentu, gdy roztwór jest najbardziej gęsty, w warunkach podobnych do żelu. Faktycznie, jeśli zastosuje się małe proporcje rozpuszczalnika do węgla, na przykład 0,5 : 1, zawiesina mogłaby stać się żelem. Po osiągnięciu ma-

ksimum „lepkości względnej” znacznie powyżej wartości 20, „lepkość względna” elementu zaczyna obniżać się do minimum, po czym następuje tendencja do ponownego wzrostu do wyższych wartości.

Rozpuszczenie przebiega aż spadek „lepkości względnej” (następstwo początkowego wzrostu „lepkości względnej”) osiągnie wartość przynajmniej poniżej 10, na którym czas przebywania w zagrzewaczu zostaje zakończony i roztwór zostaje ochłodzony i przeniesiony do etapu upłynniania, utrzymywanego w niższej temperaturze dla uchronienia „lepkości względnej” przed wzrostem powyżej 10. Zwykle obniżenie „lepkości względnej” będzie dozwolone do wartości mniejszej niż 5, a korzystnie do zakresu od 1,5 do 2. Warunki w zagrzewaczu są takie, że „lepkość względna” wzrosłaby ponownie do wartości powyżej 10 przy braku ostrego zakończenia wyjściowych warunków zagrzewacza, a więc wymuszonego obniżenia temperatury.

Gdy słup hydroaromatycznego rozpuszczalnika i węgla dozna pierwszego ogrzania w zagrzewaczu, pierwszym produktem reakcji jest żel, powstały w zakresie temperatur 200 do 300°C. Powstawanie żelu wpływa na początkowy wzrost „lepkości względnej”. Żel powstaje w wyniku wiązania związków hydroaromatycznych rozpuszczalnika z węglowodorowym materiałem węgla i oznaką jego jest nabrzmiewanie węgla. Wiązanie stanowi prawdopodobnie podział atomów wodoru hydroaromatycznych związków rozpuszczalnika pomiędzy rozpuszczalnikiem i węglem, jako wczesne stadium przenoszenia wodoru od rozpuszczalnika do węgla. Wiązanie jest na tyle silne, że w stadium żelu rozpuszczalnik nie może być usunięty z węgla za pomocą destylacji. Dalsze ogrzewanie słupa w zagrzewaczu do 350°C powoduje rozkład żelu, dowodząc dokonania przechodzenia wodoru i wytwarzając odpopielone paliwo stałe, paliwo ciekłe i gazowe produkty oraz powodując obniżenie „lepkości względnej”.

Obniżenie „lepkości względnej” w zagrzewaczu jest także wywołane przez depolimeryzację rozpuszczanych polimerów węglowych do wytworzenia z nich wolnych rodników. Depolimeryzacja wywołana jest przez usuwanie heteroatomów siarki i tlenu z węglowodorowych polimerów węgla oraz przez rozrywanie przez wodorokraking wiązań węgiel—węgiel do przekształcenia odpopielonego paliwa stałego w paliwo ciekłe i gazy. Depolimeryzacji towarzyszy wywiązywanie się siarkowodoru, wody, dwutlenku węgla, metanu, propanu, butanu i innych węglowodorów.

W wysokich temperaturach w strefie wyjściowej zagrzewacza, ponowna polimeryzacja wolnych rodników jest reakcją, która przeważa nad reakcją uwodornienia wolnych rodników i wpływa na ostateczną tendencję do wzrostu „lepkości względnej” w zagrzewaczu do wartości ponad 10. Takiego drugiego wzrostu „lepkości względnej” unika się, zgodnie z niniejszym wynalazkiem. Eliminowanie siarki i tlenu z rozpuszczanego paliwa stałego jest prawdopodobnie wywołane przez usuwanie ich w termicznym rozrywaniu wiązań, pozostawiającym

wolne rodniki fragmentów cząsteczek, które mają tendencję do późniejszej ponownej polimeryzacji w warunkach podwyższonej temperatury. Zakończenie warunków zagrzewacza, takie jak spadek temperatury strumienia, wywołany intensywnym chłodzeniem, następującym po stadium zagrzewaczowym, zmierza do powstrzymywania powstania polimeru. Obserwowany niski poziom siarki w ciekłym produkcie, który dla jednego zasilenia węglem wynosi około 0,3 procent wagowych, porównany z 0,7 procent wagowych w pozostałościach próżniowych (paliwo stałe), wykazuje, że siarka usuwana jest z paliwa stałego pozostawiając, jako wolne rodniki, mniejsze fragmenty cząsteczek o niskiej zawartości siarki.

Zaobserwowano, że maksymalne lub wyjściowe temperatury zagrzewacza powinny zawierać się w zakresie 400 do 525°C. Czas przebywania w zagrzewaczu dla elementu surowki, umożliwiający zachowanie takiego maksimum temperatury, wynosi około 0,01 do 0,25 godziny. Przy takim powiązaniu temperatury z czasem przebywania, powstawanie koksu nie stanowi problemu, jeśli przepływ nie zostanie zatrzymany, to znaczy, jeśli czas przebywania nie przekroczy ustalonego okresu trwania. Wydajność gazu węglowodorowego w takich warunkach jest mniejsza niż 6 procent podczas gdy wydajność rozpuszczalnika nadmiarowego (paliwo ciekłe) wynosi ponad 10 lub 15 procent w stosunku do bazy MAF (bez wilgoci i popiołu) surowca węglowego i podczas gdy produkt paliwo stałe, stanowi ponad 20 procent wagowych. Wysokiej produkcji gazów należy zapobiegać, gdyż taka produkcja wiąże się z dużym zużyciem wodoru i ponieważ wymaga specjalnych urządzeń. Jednakże wydajność gazowa powyżej 6 procent może być tolerowana, jeśli dostępne są urządzenia do magazynowania i transportowania gazu.

Względnie niska zawartość siarki w pozostałościach próżniowych (odpopielone paliwo stałe), produkcje niniejszego wynalazku, jest wskaźnikiem, że reakcje zachodzą do wysokiego stopnia przebiegu. Jest to także wskaźnikiem, że pozostałości próżniowe zostają chemicznie uwolnione od popiołu, który może być odfiltrowany.

Ciśnienie wodoru w niniejszym procesie wynosi na ogół 35 do 300 kg/cm², a korzystnie 50 do 200 kg/cm². Przy ciśnieniu około 70 kg/cm² zawartość wodoru w rozpuszczalniku dąży do osiągnięcia około 6,1 procent wagowych. Jeśli zawartość wodoru w rozpuszczalniku jest w pobliżu tego poziomu, to przenoszenie wodoru hydroaromatów do rozpuszczonego paliwa ma miejsce wzmagając powstawanie paliwa ciekłego, które ma większą zawartość wodoru niż paliwo stałe. Jeśli rozpuszczalnik zawiera mniej niż 6,1% wagowych wodoru, wówczas wykazuje on tendencję do pochłaniania wodoru z gazu, szybciej niż produkt paliwowy. Gdy rozpuszczalnik jest z grubsza doprowadzony do stałego poziomu zawartości wodoru, konwersja wydaje się zależeć od katalitycznego oddziaływania FeS, pochodzącego z popiołu węglowego. Pewne odchylenia od takiej ustalonej sytuacji obserwowane są w odpowiedzi na zmiany temperatury i czasu. Wyższe temperatury zmniejszają zawar-

łość związków hydroaromatycznych w układzie podczas gdy gwałtowne porcje surowca mogą uniemożliwić osiągnięcie parametrów równowagi (niewystarczający czas). W dodatku, wyższe ciśnienia zmierzają do faworyzowania szybszej równowagi i do zwiększenia hydroaromatycznego charakteru układu.

W etapie upłynniającym niniejszego procesu związki aromatyczne, które utraciły wodór w zagrzewaczu, poddawane są działaniu wodoru, celem ponownego wytworzenia związków hydroaromatycznych. Związki hydroaromatyczne są częściowo (nie całkowicie) nasyconymi aromatami. Potencjał chemiczny w reaktorze upłynniającym jest zbyt niski, by kompletne nasycenie związków aromatycznych mogło być reakcją znaczącą. Jest to ważne, ponieważ o ile związki hydroaromatyczne zdolne są do przenoszenia wodoru, to nasycone aromaty nie. Większość związków nasyconych, obserwowanych w reaktorze upłynniającym jest produktami pochodzącymi z otwarcia pierścieni ciekłego produktu czy rozpuszczalnika. Substancje aromatyczne produktu stałego wykazują tendencję do pozostawiania aromatycznymi bądź hydroaromatycznymi.

Połączone oddziaływanie czasu i temperatury w etapie zagrzewaczym jest ważne w przedstawionym procesie. Pożądane oddziaływanie temperatury w etapie zagrzewaczym jest zasadniczo oddziaływaniem krótkotrwałym, podczas gdy pożądane oddziaływanie temperatury w reaktorze upłynniającym wymaga względnie dłuższego czasu przebywania. Wymagane małe czasy przebywania w zagrzewaczu osiągane są przy zastosowaniu wydłużonego reaktora rurowego, mającego proporcję długości od średnicy na ogół przynajmniej 100, a korzystnie przynajmniej 1000, przez co natychmiast po osiągnięciu wymaganej maksymalnej temperatury zagrzewacza strumień z zagrzewacza zostaje wyładowany i kończy się podwyższoną temperaturą przy intensywnym chłodzeniu. Intensywne chłodzenie może być dokonywane za pomocą uzupełniającego wodoru lub w wymienniku ciepła. Następnie, w etapie upłynniania, gdzie temperatura jest niższa, przedłużony zostaje czas przebywania do okresu dłuższego niż czas przebywania w zagrzewaczu.

Gdy uzysk prezentowanego rozpuszczalnikowego procesu rafinacji węgla poddawany jest destylacji, zwykle górą odprowadzane są substancje gazowe. Średniowrząca frakcja, składająca się z paliwa węglowodorowego, ciekłego w normalnych warunkach oraz (w momencie rozruchu) rozpuszczalnika, pochodzącego ze źródła zewnętrznego, jest także odbierana. Odbierany jest też pozostały, wysokowrzący materiał, który w temperaturze pokojowej jest stały. Pozostały popiół z węgla może być usunięty z produktu przez filtrację, odwirowywanie lub ekstrakcję rozpuszczalnikową produktu z destylacji.

Średniowrząca frakcja destylacji próżniowej, która jest ciekła w temperaturze pokojowej, jest zazwyczaj, przynajmniej częściowo zawracana w celu wytworzenia zawiesiny z cząstkami węgla i spełnienia roli rozpuszczalnika w procesie. Po-

zostałości próżniowe, które są stałe w temperaturze pokojowej, są gorsze jako rozpuszczalnik od ciekłej w normalnych warunkach, średniowrzącej frakcji destylacji próżniowej. Jednakże stanowi to odkrycie niniejszego wynalazku, że korzystnym jest zawrócenie tego składnika. Najwidoczniej żelazo w popiele pomaga rozbić ekstrahowane ciężkie cząsteczki substancji węglowej, dostarczając ekstrahowanego paliwa o mniejszym przeciętnym ciężarze cząsteczkowym. Zatem, jeśli strumień produktu zawierającego popiół zostaje zawrócony, wówczas względna wydajność frakcji średniowrzącej zostaje podwyższona, podczas gdy względna wydajność pozostałości próżniowych ulega obniżeniu w porównaniu z wykorzystaniem jako rozpuszczalnika w procesie, zawrotu średniowrzącej frakcji, bez materiału zawierającego popiół. Dodatkową korzyścią z zawracania strumienia materiału zawierającego popiół jest to, że powstające później pozostałości próżniowe mają wyraźnie mniejszą zawartość siarki.

Inną korzyścią uzyskiwaną przy zawracaniu strumienia rozpuszczalnika zawierającego popiół jest podwyższenie aktywności uwodornienia rozpuszczalnika dla uzupełnienia wodoru utraconego w reakcji oddawania wodoru. Do reakcji wodoru z surowcem węglowym i do spełnienia rozpuszczalnikowej ekstrakcji węgla z pozostałości popiołu oraz do spełnienia usuwania heteroatomów siarki i tlenu z ekstrahowanego węgla, koniecznym jest przenoszenie wodoru od częściowo uwodornionych aromatycznych cząsteczek rozpuszczalnika. Wodór gazowy reaguje pośrednio z węglem i ekstrahowanym paliwem węglowym, poprzez uprzednie wiązanie się z aromatycznymi cząsteczkami rozpuszczalnika. Zwiększona ilość powiązań wodoru z aromatycznymi cząsteczkami rozpuszczalnika konsekwentnie zwiększa ilość gazowego wodoru osiagającego węgiel.

Początkowa aktywność rozpuszczalnika rozruchowego, otrzymywanego z zewnętrznego źródła, nie ma znaczenia, jeśli istnieje dostateczny czas pozwalający na osiągnięcie ustalonego stanu procesu poprzez zawracanie rozpuszczalnika technologicznego, zawierającego popiół. Wraz z kontynuowaniem zawracania rozpuszczalnika technologicznego, zawierającego popiół, do strumienia zasilającego, zawartość popiołu w zawieszinie zasilającej stopniowo wzrasta do poziomu równowagowego, i kiedy poziom równowagowy zostanie osiągnięty, wyraźnymi stają się korzyści towarzyszące niniejszemu wynalazkowi.

Proces według wynalazku wyzyskuje kolejny zagrzewacz, reaktor upłynniający i wieżę destylacji próżniowej. Zawiesina rozdrobionego surowca węglowego i zawracanego rozpuszczalnika zostaje przeniesiona poprzez zagrzewacz. Zagrzewacz ma znacznie mniejszą pojemność niż reaktor upłynniający, przez co czas przebywania w zagrzewaczu jest wyraźnie mniejszy od czasu przebywania w reaktorze upłynniającym. Żaden zewnętrzny katalizator nie jest dodawany ani do zagrzewacza ani do etapu upłynniającego, które są jedynymi etapami reakcyjnymi przedstawionego procesu.

Wyciek z reaktora upłynniającego zostaje na-

stępnie przefiltrowany i poddany destylacji próżniowej. Z kolumny destylacyjnej gazy odbierane są w górnej części, paliwo jako produkt, który jest cieczą w temperaturze pokojowej, odbierane jest w środkowej części kolumny oraz paliwo, jako produkt, który jest stały w temperaturze pokojowej, odbierane jest z dna kolumny. Dotychczas praktykowano zawracanie do zagrzewacza części ciekłego produktu paliwowego jako rozpuszczalnika surowca węglowego. Jednakże, zgodnie z niniejszym wynalazkiem, korzystna zmiana procesu stosuje zawrót popiołu mineralnego jako składnika rozpuszczalnika.

W zagrzewaczu temperatura jest wyższa niż w reaktorze upłynniającym, podczas gdy czas przebywania jest mniejszy niż w reaktorze upłynniającym, a to w celu wzmoczenia przenoszenia wodoru do zawracanego rozpuszczalnika do surowca węglowego w zagrzewaczu bez nadmiernego koksovania i polimeryzacji. Obecnie zaobserwowano, że minerały zawarte w popiele, takie jak żelazo w postaci siarczku żelazawego (FeS), po zwróceniu do zagrzewacza, katalizują przenoszenie wodoru od częściowo uwodornionego rozpuszczalnika, wytworzonego w reaktorze upłynniającym, do surowca węglowego w zagrzewaczu. Jak wykazano powyżej, reaktor upłynniający wytwarza raczej związki hydroaromatyczne a nie nasycone związki aromatyczne, jako że hydroaromaty są donorami wodoru, podczas gdy związki nasycone nie są, a zatem należy unikać ich powstawania. Z tego powodu wyzyskanie w operacji upłynniania bardzo sprawnych katalizatorów, bardzo wysokiego ciśnienia czy nadmiernie długich czasów jest szkodliwe, jeśli wywołuje wysokie stężenie raczej związków nasyconych niż hydroaromatycznych. Ogólnie, reaktor upłynniający stosuje względnie niższą temperaturę niż zagrzewacz oraz względnie dłuższy czas przebywania niż aparat upłynniający.

Korzystnym jest uzyskanie znacznej różnicy temperatur między zagrzewaczem i reaktorem upłynniającym, w celu zwiększenia aktywności związków hydroaromatycznych w procesie. Na ogół korzyści wynikające z dużej różnicy temperatur potęgowane są przez wzbogacenie procesu w minerały węglowe, przez względnie wysokie ciśnienie cząsteczkowe wodoru w zagrzewaczu, przez wykorzystanie możliwie niskich temperatur w reaktorze upłynniającym w połączeniu z czasami przebywania w reaktorze upłynniającym dłuższymi dla skompensowania niskiej temperatury w reaktorze i przez wydzielenie czasu przebywania w reaktorze upłynniającym dostatecznie długiego dla osiągnięcia równowagi procesu, w którym aktywność przenoszenia wodoru od rozpuszczalnika zawracanego z reaktora upłynniającego jest znacznie wyższa niż aktywność wodoru rozpuszczalnika zewnętrznego, stosowanego przy rozruchu procesu.

Sposób według wynalazku wyzyskuje roztwór zawierający produkt paliwowy, nieprzereagowany węgiel oraz usuwane minerały węglowe, jako strumień rozpuszczalnika dla węgla dostarczanego do zagrzewacza. Obecność minerałów węglowych ukazana jest tutaj jako wysoce korzystna. Wydzie-

lane minerały węglowe mogą współuczestniczyć w reakcji przenoszenia wodoru w zagrzewaczu. Zawracanie minerałów węglowych dostarcza korzyści w postaci zwiększenia wydajności produktu w porównaniu do zastosowania destylowanego produktu ciekłego paliwa, jako rozpuszczalnika, bez minerałów węglowych.

Obecność minerałów w zawracanym strumieniu wzmaga chemiczną siłę przenoszenia wodoru w zagrzewaczu i pomaga rozpuszczalnikowi w przyswajaniu dodatkowego wodoru w następnym stadium, w reaktorze upłynniającym. Tym samym zawrót węgla nieprzereagowanego i minerałów węglowych wzmaga konwersję w procesie. Pomiedzy startem procesu a osiągnięciem stanu równowagi, powstające pozostałości próżniowe nie dają się filtrować i powstają w nadmiernych ilościach. Produkcja ciekłego produktu stopniowo wzrasta do takiego poziomu, że proces staje się samowystarczalny pod względem rozpuszczalnika tak, że używanie obcego rozpuszczalnika może być zakończone. Obecnie zauważono, że produkcja paliwa ciekłego zostaje wzmoczona przez zawracanie nieprzefiltrowanego produktu, paliwa stałego i minerałów popiołowych do świeżego węgla, zasilającego proces (w celu zwiększenia stężenia katalitycznych minerałów w procesie i wzmoczenia przenoszenia wodoru) i korzyść występuje nawet w momencie rozruchu, gdy minerały nie są możliwe do usunięcia ze stałego produktu paliwowego. Po osiągnięciu równowagi, rozwinięcie katalitycznego żelaza w reagującym układzie wzmaga konwersję procesu tak, że pozostałości próżniowe stają się możliwe do filtrowania.

Pożądanym jest odrzucenie niskowrzącego produktu ciekłego z pozostałości próżniowych przed zawrotem, jeśli produkt ciekły wykazywałby tendencję do ulegania wodorokrakingowi do gazów w innym przejściu poprzez proces. Z drugiej strony zaobserwowano, że pozostałości próżniowe, zawierające minerały, nie zawsze mogą spełniać w pełni rolę rozpuszczalnika destylowanego, bez koksovania, zachodzącego w zagrzewaczu i w reaktorze upłynniającym. Taka niezdolność pozostałości próżniowych do pełnego zastępowania destylowanego rozpuszczalnika spowodowana jest małą aktywnością hydroaromatyczną w zagrzewaczu pozostałości próżniowych, jako strumienia zawracanego.

Maksymalna temperatura, jaka może być zastosowana w zagrzewaczu (która z powodu laminarności przepływu występuje na wyjściu zagrzewacza) zależy od aktywności oddawania wodoru przez rozpuszczalnik. Względnie niskie, w stosunku do zagrzewacza temperatury stosowane w reaktorze upłynniającym, faworyzują ponowne uwodornienie rozpuszczalnika i faworyzują powstawanie zdepolimeryzowanych produktów węglowodorowych w reaktorze upłynniającym. Maksymalne stężenie minerałów, jakie może być dopuszczalne w zawracanych pozostałościach próżniowych, zależy od możliwości pompowania zawracanego strumienia oraz jego filtrowalności, ponieważ część zawracanego strumienia musi być oddzielana i filtrowana, gdy układ osiągnie odpowiednią równo-

wagę procesu.

Tablica 1 i fig. 1 pokazują, że aktywność hydroaromatyczna rozpuszczalnika może być współuzależniona z zawartością żelaza w surowcu procesu. Różne węgle dostarczają danych, które leżą na wygładzonej krzywej procesu. Jak pokazano na rysunku 1 gdy poziom minerałów wzrasta, występuje tendencja zwykła poziomu wodoru w rozpuszczalniku. Dane z tablicy 1 wzięte zostały przy ciśnieniu wodoru 70 kg/cm² i zilustrowane zostały w fig. 2.

Tablica 1

Temperatura reaktora upłynniającego °C	Procent wagowy. Żelazo w surowcu zagrzewacza	Aktywność wodoru hydroaromatycznego
425	0,18	0,20
425	0,72	0,45
425	1,33	0,60
425	1,87	0,75
425	2,34	0,86
425	2,67	0,97
400	0,72	(0,51)
450	1,33	0,39
450	1,33	0,31
450	1,33	0,34

Dane tablicy 1, jak przedstawiono na fig. 2, pokazują że przy temperaturze reaktora upłynniającego 450°C i danym poziomie żelaza w surowcu, udziałem rozpuszczalnika jest mniejsza aktywność hydroaromatyczna w porównaniu do temperatury reaktora upłynniającego 425°C, wykazując, że przy dowolnym poziomie żelaza w surowcu, niska temperatura reaktora upłynniającego wpływa na wzmożenie aktywności hydroaromatycznej procesu. Pożądanym jest utrzymywanie możliwie najwyższej aktywności hydroaromatycznej w rozpuszczalniku, ponieważ wysoka aktywność hydroaromatyczna pozwala na zastosowanie wyższej temperatury w zagrzewaczu bez obawy o powstawanie koksu i polimerów. Ponieważ aktywność hydroaromatyczna zostaje wzmożona przez działanie reaktora upłynniającego we względnie niskich temperaturach i przy względnie dłuższych czasach przetrzymywania, ważnym jest by aparat upłynniający był duży w porównaniu z zagrzewaczem. Zastosowanie różnych temperatur w zagrzewaczu i reaktorze upłynniającym, połączone ze wzbogaconym stężeniem minerałów, wynikającym z zawracania pozostałości próżniowych zawierających popiół, pozwala reakcjom w zagrzewaczu i w reaktorze upłynniającym przebiegać w warunkach dla każdej odpowiednich. Poszczególne rodzaje reakcji przebiegających w zagrzewaczu i reaktorze upłynniającym są bardziej wzmagane przez zastosowanie w reaktorze upłynniającym ciśnienia wodoru wyższego niż w zagrzewaczu.

W procesie tlen usuwany jest z wytwarzanego paliwa węglowego łatwiej niż siarka, podczas gdy azot związany jest w bardziej trwałej strukturze cząsteczkowej. Zatem, gdy wzrasta zawracanie materiału węglowodorowego zaobserwowano, że stężenie azotu w strumieniu rośnie podczas gdy stężenie siarki pozostaje stałe a stężenie tlenu maleje. Ponieważ wysokie temperatury są dogodne do usuwania siarki, tym mniejszy będzie jej poziom w produkcie im wyższa jest temperatura w zagrzewaczu.

Pierwszym stopniem w dokonywaniu upłynniania węgla jest mechanizm przenoszenia wodoru w zagrzewaczu. Jeśli nie przebiega on odpowiednio, upłynnianiu zaczyna szkodzić ponowna polimeryzacja i ostatecznie kokсовanie. Wiele węgli lignitowych ma zaledwie umiarkowaną zawartość żelaza, przez co reaktywność z wodorem w reaktorze upłynniającym może być niezadowalająca. Jeśli węgle takie mają wysoki poziom sodu, to użycie tlenku węgla i pary wodnej dla wytworzenia wodoru in situ może być bardziej zadowalające niż dostarczanie wodoru per se ponieważ sód jest katalizatorem konwersji tlenku węgla i pary wodnej w wodor. Ponowne uwodornienie rozpuszczalnika w reaktorze upłynniającym może przebiegać przy zastosowaniu wodoru z pochodzącym z węgla siarczkiem żelazowym jako katalizatorem lub przy zastosowaniu tlenku węgla i pary wodnej z sodowym lub żelazowym siarczkiem jako katalizatorem.

Tablica 2 pokazuje wyniki prób przeprowadzonych w rozdzielnotemperaturowym procesie, obrazując oddziaływanie zawrotu zawierających popiół pozostałości próżniowych na proces stosujący etap zagrzewaczowy i następujący po nim etap upłynniania. Wyciek z etapu upłynniania zostaje oddestylowany, celem oddzielenia górą materiału gazowego i ciekłego. Zawierająca popiół frakcja denna, która jest stała w temperaturze pokojowej, zostaje zawrócona i zastosowana jako rozpuszczalnik samodzielnie lub razem z lżejszą frakcją. W celu zmniejszenia kosztów pompowania, zawracany strumień powinien zawierać taką ilość cieczy, jaka jest praktyczna a ilość substancji stałych powinna być wystarczająca do osiągnięcia znacznych korzyści. A zatem, na ogół 10 do 80 procent dostarczanego popiołu podlega zwrotowi, a korzystnie 10 do 50 procent.

Próba 1 z tablicy 2 przeprowadzona była z rozpuszczalnikiem, który nie zawierał zawracanego popiołu. W próbach 2, 3, 4 i 5 z tablicy 2 rozpuszczalnik zawierał zawracany popiół. W próbie 1, procent popiołu w zawiesinie zasilającej reprezentuje popiół surowca węglowego podczas gdy w próbach 2, 3, 4 i 5 procent popiołu w zawiesinie zasilającej ciągle wzrasta z powodu trwania progresywnie dłuższego zawracania. Chociaż nie zostało to jeszcze osiągnięte w próbach z tablicy 2, jednak procesy z tablicy 2 osiągną stan równowagi, przy którym zawartość popiołu w zawiesinie zasilającej ustabilizuje się na swoim poziomie.

Próba	1	2	3	4	5
Zawrót popiołu	Nie	Tak	Tak	Tak	Tak
Ciśnienie H ₂ kg/cm ²	70	70	70	70	70
Temperatura zagrzewacza, °C	450	450	450	450	475
Temp. reaktora upłynniającego, °C	425	425	425	425	425
1/LHSV, godz.	1,79	1,89	1,72	1,79	1,79
GHSV	342	342	342	342	342
Rozpuszczalnik/węgiel MAF/H ₂ O	2,49/1,05	2,49/1,05	2,49/1,05	2,49/1,00	2,49/1,00
% wag. popiołu w surowej zawieszynie	5,285	7,42	9,25	10,08	10,65
% wag. surowca węglowego	34,8	48,7	60,7	66,1	69,9
WYDAJNOŚCI W STOSUNKU DO SUROWCA WĘGLOWEGO MAF					
CO	0,51	0,27	0,37	—	0,28
CO ₂	0,64	0,68	0,62	0,52	0,28
H ₂ S	2,04	1,62	1,87	1,29	1,95
Gaz węglowodorowy	5,73	5,80	5,97	4,65	7,11
Gaz niezidentyfikowany			6,50	9,30	12,87
H ₂ O	3,82	1,22	—0,12	1,68	1,81
Rozpuszczalnik nadm. (produkt ciekły)	31,98	62,08	48,26	53,75	49,37
Pozost. próżniowe (produkt stały)	48,66	30,36	36,44	30,36	21,06
Nierozp. substancja organiczna	11,59	4,99	4,23	5,04	9,07
Suma	104,97	107,02	104,23	106,59	103,20
DANE					
Odzysk, % wagowy	95,91	92,63	92,73	96,48	93,35
Konwersja MAF, % wag.	88,41	95,01	95,77	94,96	90,93
SKŁAD CIEKŁEGO PRODUKTU PALIWOWEGO					
Węgiel, % wagowy	89,40	89,72	91,40	90,98	90,65
Wodór, % wagowy	5,93	6,20	6,70	6,59	6,54
Azot, % wagowy	1,06	1,15	1,21	1,33	1,31
Siarka, % wagowy	0,410	0,420	0,358	0,338	0,438
Tlen, % wagowy	5,00	2,51	0,76	0,76	1,062
SKŁAD PRODUKTU PALIWOWEGO POZOSTAŁOŚCI PRÓŻNIOWYCH					
Węgiel, % wagowy	88,54	88,71			91,12
Wodór, % wagowy	4,74	5,35			5,10
Azot, % wagowy	2,22	2,10			2,22
Siarka, % wagowy	0,676	0,606			0,488
Tlen, % wagowy	3,619	3,156			1,00
Popiół, % wagowy	0,205	0,078			0,075

Dane wydajności w tablicy 2 pokazują, że ze wzrostem zawartości popiołu w zawieszynie zasilającej, rozpuszczalnik zdolny jest do wzmocnienia aktywności uwodornienia, co uwidocznione jest nieznacznym wzrostem powstawania gazów, ale co ważniejsze, wysokim wzrostem produkcji ciekłego wyrobu, połączonym z dużym obniżeniem produkcji paliwa stałego (pozostałości próżniowe). Produkt ciekły jest materiałem o zakresie wrzenia rozpuszczalnika i ma nieco większą proporcję wodoru do węgla oraz podwyższoną wartość cieplną (powyżej 17000 BTU/lb czy 9450 kal/g) jeśli porównać go z paliwem stałym (pozostałości próżniowe), które ma nieco niższą proporcję wodoru do węgla oraz trochę mniejszą wartość cieplną spalania (powyżej 16000 BTU/lb czy 8800 kal/g). Chociaż zawracanie popiołu wpływa na niewielkie zwiększenie zużycia wodoru (2,5 do 3 procent), to jednak wodór zużywany jest pożytecznie, ponieważ podnosi wydajność paliwa o większej wartości cieplnej.

Tablica 2 pokazuje dalej, że ze wzrastającą proporcją popiołu w zawieszynie zasilającej, procent konwersji MAF wykazuje tendencję wzrostu. Obniżenie konwersji MAF w próbie 5 jest spowodowane nadmiernie wysoką temperaturą zagrzewacza. Dla uniknięcia takiego spadku konwersji, temperatura zagrzewacza powinna wynosić mniej niż 475°C, korzystnie poniżej 470 lub 465°C, a najlepiej nie więcej niż 460 lub 450°C, albo też czas zatrzymania powinien być obniżony, gdy stosowane są wyższe temperatury.

Tablica 2 pokazuje także, że zawartość wodoru w produkcie ciekłym dąży do wzrostu wraz ze wzrostem zawartości popiołu w surówce. Jak odnotowano powyżej, zwiększona zawartość wodoru w produkcie ciekłym oznacza zwiększenie wartości cieplnej spalania. Dane pokazują, że ze wzrostem zawartości popiołu w surówce obniża się zawartość tlenu w filtrowanym produkcie. Mniejsza zawartość tlenu w paliwie wytwarzanym również oznacza wzrost wartości cieplnej.

Ogromnie ważną cechą, przedstawioną w tablicy 2 jest to, że zawartość siarki zarówno w produkcie ciekłym jak i w pozostałościach próżniowych obniża się ze wzrostem zawartości popiołu w zawieszynie zasilającej. Zmniejszenie zawartości siarki w pozostałościach próżniowych, które są substancją stałą w temperaturze pokojowej, podnosi wartość handlową szczególnie odpopielonego, stałego węgla, jako produktu.

Tablica 2 pokazuje, że optymalna korzyść z zawracania ciężkich pozostałości próżniowych zawierających popiół, osiągnięta jest przez kontrolowanie temperatury w zagrzewaczu. Tablica 2 pokazuje, że zmniejsza się wytwarzanie gazowego produktu węglowodorowego ze wzrostem zawartości popiołu w zawieszynie zasilającej, przy temperaturze zagrzewacza 450°C, jednak wzrasta przy temperaturze 475°C. Wzrost produkcji gazu węglowodorowego jest marnotrawstwem, ponieważ stanowi stratę pożądanego wyrobu, paliwa ciekłego. Wydajność gazu 6 procent wagowych w odniesieniu do bazy MAF jest odpowiednią górną granicą produkcji, jeśli nie są dostępne urządzenia do maga-

zynowania i transportu gazów. Podobnie, wydajność ciekłego produktu (rozpuszczalnik nadmiarowy) gwałtownie zmniejsza się, gdy temperatura zagrzewacza wzrasta od 450°C do 475°C. Procent konwersji MAF również uległ obniżeniu, gdy temperatura zagrzewacza wzrosła od 450 do 475°C.

Tablica 3 dalej obrazuje współzależność zawracania zawierających popiół pozostałości próżniowych i zastosowania wyższej temperatury pozostałości próżniowych i zastosowania wyższej temperatury w zagrzewaczu niż w reaktorze upłynniającym. Próby 1, 2 i 3 w tablicy 3 nie stosowały zawracania popiołu podczas gdy próby 4 i 5 stosowały go. Tablica 3 pokazuje, że próby 4 i 5 uwiadcniają postępujące wzrastające zawartości popiołu w zawieszynie zasilającej, będące odbiciem postępująco-wzrastających okresów trwania zawrotów zawierających popiół.

Próba 2 z tablicy 3 pokazuje, że zastosowanie temperatur zróżnicowanych pomiędzy zagrzewaczem a reaktorem upłynniającym korzystnie zwiększa wydajność produktu ciekłego (rozpuszczalnik nadmiarowy), zwiększa konwersję MAF i obniża zawartość siarki w pozostałościach próżniowych w porównaniu do próby 1, w której praca zagrzewacza i reaktora upłynniającego prowadzona jest przy tej samej temperaturze. Co więcej, próba 3 pokazuje, że jeśli temperatura zagrzewacza i temperatura reaktora upłynniającego są różne, ale temperatura zagrzewacza nie jest większa niż 500°C, korzyści powiększają się nawet bez zawracania rozpuszczalnika. Próby 4 i 5 pokazują, że jeśli stosowane jest zawracanie popiołu przy zróżnicowanych temperaturach, to wyniki są bardziej poprawione, jeżeli chodzi o wydajność rozpuszczalnika nadmiarowego, konwersję MAF i zawartość siarki, jednakże polepszenie wydajności rozpuszczalnika nadmiarowego oraz konwersji MAF zostaje gwałtownie uszczuplone, gdy temperatura zagrzewacza staje się nadmiernie wysoka, nawet przy stosowaniu zawracania pozostałości próżniowych zawierających popiół.

Próby z tablicy 3 wykazują, że najlepsze wyniki są osiągane, gdy zawracanie popiołu stosowane jest współzależnie ze zróżnicowaniem temperatur pomiędzy zagrzewaczem i reaktorem upłynniającym.

Tablica 4 pokazuje wyniki prób wykonanych dla zobrazowania wpływu zawracania popiołu na zawartość wodoru w ciekłym produkcie procesu (rozpuszczalnik nadmiarowy). Tablica 4 stanowi rozszerzenie danych prób od 1 do 5 w tablicy 2 i pokazuje, że jeśli procent żelaza występującego w surowcu zagrzewacza wzrasta, jako efekt trwającego zawracania zawierających popiół pozostałości próżniowych, to zawartość wodoru w rozpuszczalniku ciągle wzrasta, ponad zawartość wodoru w pierwotnym rozpuszczalniku zastosowanym do rozruchu. Tablica 4 wykazuje, iż żelazo w minerałach popiołu działa jak katalizator uwodornienia rozpuszczalnika. Jak wykazano powyżej, ostateczna reakcja gazowego wodoru z węglem jest tym bardziej gwałtowna, im bardziej gwałtowna jest reakcja pośrednia, wodoru z rozpuszczalnikiem, ponieważ wodór gazowy reaguje z węglem pośrednio, poprzez proces oddawania wo-

doru pomiędzy częściowo uwodornionym rozpuszczalnikiem a węglem.

Tablica 4

Próba Tablicy 2	% Fe w surow- cu zagrzewacza	Przyrost % H po- nad % H w roz- puszczalniku pierwotnym
1	1,33	0,33
2	1,87	0,46
3	2,34	0,57
4	2,54	0,57
5	2,69	0,60

Fig. 1 jest graficzną ilustracją danych z tablicy 4. Rozpuszczalnik pierwotny z prób w tablicy 4 i fig. 1 zawierał 6,04 procent wagowych wodoru. Jak pokazano w tablicy 4 i na fig. 1, istnieje jednolity przyrost wodoru w produkcie ciekłym, odpowiadający wzrostowi zawartości żelaza w zawieszynie zasilającej.

Tablica 2 fig. 2 pokazuje, że uwodornienie aromatycznego rozpuszczalnika w reaktorze upłynniającym zostaje polepszone przez prowadzenie pracy reaktora w temperaturze niższej niż zagrzewacza, faworyzując tym samym narastanie wysokich stężeń substancji hydroaromatycznych w produkcie reaktora, przeznaczonym do zawracania. Praca zagrzewacza jest korzystnie prowadzona w temperaturze wyższej niż reaktora upłynniającego dla bardziej skutecznego przenoszenia wodoru od uwodornionych związków aromatycznych do surowca węglowego w następnym przejściu. W zagrzewaczu wysokie temperatury faworyzują depolimeryzującą i faworyzującą reakcje usuwania siarki i tlenu. Wysokie stężenie przenoszonego wodoru faworyzuje powstawanie paliwa ciekłego i zapobiega koksoванию. Maksymalna temperatura, wymagana dla zagrzewacza, zależy od aktywności w rozpuszczalniku wodoru, który jest możliwy do przeniesienia. W reaktorze upłynniającym umiarkowane temperatury faworyzują uwodornienie zarówno rozpuszczalnika jak i zdepolimerizowanego węgla. Ogólnie, korzystnie jest pozwolić katalitycznym minerałom popiołu na osiągnięcie koncentracji największej, jaką tylko mogą dopuścić charakterystyki pomp i filtrów, które są czynnikami ograniczającymi.

Fig. 3 schematycznie przedstawia proces według wynalazku. Jak pokazano na fig. 3, rozdrobniony węgiel zostaje dostarczony do procesu poprzez linię 10 i zetknięty z wodorem, zawracanym z linii 40, celem utworzenia zawiesziny z rozpuszczalnikiem zawracanym razem z popiołem węglowym i minerałami, które są dostarczane linią 14. Zawieszina z wodorem przechodzi przez linię 16 do rury zagrzewacza 18, mającej wysoką proporcję długości do średnicy, na ogół przynajmniej 100, a korzystnie przynajmniej 10 000, dla umożliwienia przepływu laminarnego. Rura zagrzewacza 18 umieszczona jest w piecu 20; przez co w zagrzewaczu temperatura strumienia zawiesziny zasila-

cej wzrasta od małej wielkości wejściowej do maksymalnej temperatury przy wyjściu z zagrzewacza.

Zawieszina o wysokiej temperaturze, wypływająca z zagrzewacza, przenoszona jest dalej poprzez linię 22, gdzie przed osiągnięciem reaktora upłynniającego z linii 12. Czas przebywania w reaktorze upłynniającym 24 jest istotnie dłuższy niż czas przebywania w zagrzewaczu 18 ze względu na fakt, że proporcja długości do średnicy jest wyraźnie mniejsza w reaktorze 24 niż w zagrzewaczu 18, co powoduje wymieszanie wsteczne i zatrzymanie laminarnego charakteru przepływu.

Zawieszina w reaktorze upłynniającym 24 znajduje się zasadniczo w wyrównanej temperaturze podczas gdy temperatura zawiesziny w zagrzewaczu 18 wzrasta od wejścia do wyjściowego końca zagrzewacza.

Zawieszina opuszczająca reaktor upłynniający 24 przechodzi linią 26 do komory rozdzielacza 48. Materiał gazowy i ciekły odbierany jest górą rozdzielacza 48 poprzez linię 50 i przenoszony do kolumny destylacyjnej 28. Zawierające popiół paliwo stałe odbierane jest z dna komory rozdzielacza 48 i część jego zostaje zawrócona do zagrzewacza linią 52 podczas gdy pozostała część zostaje dostarczona do filtru 54 linią 56. Popiół usuwany jest z filtra 54 linią 58 podczas gdy filtrat przenoszony jest linią 60 do kolumny destylacyjnej 28.

Gazy zawierające wodór do zawrócenia, usuwane są górą z kolumny destylacyjnej 28 poprzez linię 30 i albo usuwane są z procesu linią 32, albo przenoszone linią 34 do skrubera, celem usunięcia zanieczyszczeń, linią 38, i wytworzenia oczyszczonego strumienia wodoru dla zawrócenia go do następnego przejścia linią 40.

Destylowany ciekły produkt procesu usuwany jest ze środkowej części kolumny destylacyjnej 28 linią 42 i odbierany jako ciekły produkt procesu. Ponieważ proces wytwarza ilość cieczy wystarczającą do odbierania jej jako ciekłe paliwo plus ciecz odpowiednią do zawrócenia jako rozpuszczalnik w następnym przejściu, część produktu ciekłego zostaje przeniesiona linią 44 do zawrócenia do linii 14, aby mogła być użyta do rozpuszczania rozdrobnionego węgla w następnym przejściu.

Pozostałości destylacji próżniowej (paliwo stałe) usuwane są z kolumny destylacyjnej 28 poprzez linię 46 i przenoszone są na ruchomą taśmę transportera 62, na której pozostałości chłodzone są do temperatury pokojowej, przy jakiej ulegają zestaleniu.

Odpopielone paliwo stałe usuwane jest z taśmy transportera 62 przy użyciu odpowiedniego urządzenia zeskrobującego jak zaznaczono w 64. Jak pokazano na fig. 3, nic nie jest usuwane z procesu pomiędzy zagrzewaczem a reaktorem upłynniającym i cały materiał wchodzący do zagrzewacza przechodzi zarówno przez zagrzewacz jak i reaktor upłynniający przed nastąpieniem jakiegokolwiek rozdziału produktów.

Część pozostałości próżniowych, zawierająca popiołowe minerały węglowe, zostaje przeniesiona linią 52, celem zawrócenia poprzez linię 14. Jeśli strumień zawracany linią 52 zawiera wystarcz-

Próba	1	2	3	4	5
Zawrót popiołu	Nie	Nie	Nie	Tak	Tak
Ciśnienie H ₂ , kg/cm ²	70	70	70	70	70
Temperatura zagrzewacza, °C	450	500	450	450	475
Temp. reaktora upłynniającego, °C	450	450	425	425	425
1/LHSV, godz.	0,52	0,98	1,79	1,89	1,79
GHŚV	304	239	342	342	342
Rozpuszczalnik/węgiel MAF/H ₂ O	2,50/1/0,08	2,49/1/0,06	2,49/1/0,05	2,49/1/0,05	2,49/1/0,0
% wag. popiołu w zawies. zasil.	5,0	5,0	5,285	7,42	10,65
% wag. surowca węglowego	33,3	33,3	34,8	48,7	69,9
WYDAJNOŚCI W ODNIESIENIU DO WĘGLA MAF					
Rozpuszczalnik nadmiarowy (ciekłe paliwo jako produkt)	5,36	15,10	31,98	62,08	49,37
Pozostałości próżniowe (paliwo stałe jako produkt)	68,12	56,81	48,66	30,36	21,06
Nierozpuszcz. substancja organ.	14,91	13,83	11,59	4,99	9,07
Suma	100,94	102,47	104,97	107,92	103,20
DANE					
% wag. odzysk.	97,94	96,59	95,91	92,63	93,35
% wag. Konwersja MAF	85,09	86,17	88,41	95,01	90,93
SKŁAD PRODUKTU — PALIWA CIEKŁEGO					
% wag. Węgiel	89,68	—	89,40	89,72	90,65
% wag. Wodór	5,94	—	5,93	6,20	6,54
% wag. Azot	0,979	—	1,06	1,15	1,31
% wag. Siarka	0,46	—	0,410	0,420	0,438
% wag. Tlen	4,13	—	5,00	2,51	1,062
SKŁAD PRODUKTU — PALIWA STAŁEGO					
% wag. Węgiel	87,32	89,03	88,51	88,71	91,12
% wag. Wodór	5,11	5,12	4,74	5,35	5,10
% wag. Azot	1,91	2,02	2,22	2,10	2,22
% wag. Siarka	0,944	0,719	0,676	0,606	0,488
% wag. Tlen	4,58	3,04	3,619	3,156	1,00
% wag. Popiół	0,133	0,067	0,205	0,078	0,075

jącą ilość hydroaromatycznego rozpuszczalnika ciekłego, wówczas przepływ może następować linią 44. W przeciwnym przypadku rozpuszczalnik ciekły, przepływający linią 44, zostaje połączony z zawrotem mineralnym, płynącym linią 52.

Połączone strumienie z obydwu linii 44 i 52 dają zawracany strumień, łatwiejszy od przepompowywania niż w przypadku, gdy strumień z linii 52 jest bez strumienia z linii 44.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania pozbawionego popiołu paliwa stałego i ciekłego paliwa węglowodorowego z węglowego surowca węglowodorowego zawierającego popiół, **znamienny tym**, że surowiec węglowy styka się z wodorem i rozpuszczalnikiem substancji węglowodorowej węgla, przy czym wytwarza się zawieszynę węgla w rozpuszczalniku, który kontaktuje się z wodorem i przeprowadza się w ciągu 0,01—0,25 godziny zawieszynę i wodór poprzez zagrzewacz o proporcji długości do średnicy przynajmniej 100, ażeby uniemożliwić wymieszanie wsteczne, w wyniku czego temperatura zawiesziny stopniowo wzrasta w czasie przejścia przez zagrzewacz od niskiej temperatury u wlotu do maksymalnej temperatury przy wylocie z zagrzewacza, przy czym maksymalna temperatura w zagrzewaczu wynosi 400—525°C, a przyrost lepkości zawiesziny podczas przechodzenia przez zagrzewacz początkowo dochodzi do wartości przynajmniej 20-krotnej lepkości samego rozpuszczalnika, mierzonej w temperaturze 99°C, obniża się do wartości mniejszej niż 10-krotna lepkość samego rozpuszczalnika, przy czym lepkości mierzone są w temperaturze 99°C, a ostatecznie lepkość zawiesziny zaczyna wzrastać w temperaturze wylotowej z zagrzewacza do wartości większej niż 10-krotna lepkość samego rozpuszczalnika, przy czym lepkości mierzone są w temperaturze 99°C, po czym usuwa się zawieszynę i wodór z zagrzewacza, zanim lepkość wzrośnie do wartości 10 i przenosi się zawieszynę do reaktora upłynniającego utrzymywanego w temperaturze 350—475°C, niższej od temperatury u wylotu z zagrzewacza, przy czym czas przebywania zawiesziny w reaktorze upłynniającego jest większy niż w zagrzewaczu, a następnie usuwa się zawieszynę z reaktora upłynniającego, oddziela się z zawiesziny strumień zawierający popiół, strumień gazowy i produkt paliwowy, który jest ciekły w temperaturze pokojowej oraz pozbawiony popiołu produkt paliwowy, który jest stały w temperaturze pokojowej, przy czym część oddzielonego popiołu zawraca się do zagrzewacza.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawraca się popiół zawierający żelazo.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawraca się popiół zawierający sól.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawraca się popiół wywołujący wzrost ilości wodoru w rozpuszczalniku.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że maksymalną temperaturę w zagrzewaczu utrzymuje się w zakresie 425—450°C.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w reaktorze upłynniającego utrzymuje się temperaturę w zakresie 400—450°C.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że utrzymuje się wymuszony spadek temperatury pomiędzy zagrzewaczem a reaktorem upłynniającego, który wynosi przynajmniej 20°C.

8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się zagrzewacz o proporcji długości do średnicy przynajmniej 1000.

9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się czas przebywania zawiesziny w zagrzewaczu wynoszący 0,01—0,15 godziny.

10. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się czas przebywania w reaktorze upłynniającego wynoszący 0,1—3 godziny.

11. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że tlenek węgla i parę wodną stosuje się łącznie z wodorem lub zamiast wodoru.

12. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wydajność pozbawionego popiołu paliwa stałego utrzymuje się na poziomie 20—80 procent wagowych w odniesieniu do wolnego od wilgoci i popiołu surowca węglowego.

13. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że lepkość zawiesziny w zagrzewaczu obniża się do wartości przynajmniej tak małej jak 5-krotna lepkość danego rozpuszczalnika, przy czym lepkości mierzone są w temperaturze 99°C.

14. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że lepkość zawiesziny w zagrzewaczu obniża się do wartości przynajmniej tak małej jak 2-krotna lepkość samego rozpuszczalnika, przy czym lepkości mierzone są w temperaturze 99°C.

15. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wymusza się obniżenie temperatury pomiędzy zagrzewaczem a reaktorem upłynniającego przez wtryskiwanie wodoru uzupełniającego do strumienia zawiesziny pomiędzy zagrzewaczem a reaktorem upłynniającego.

16. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wymusza się zmniejszenie temperatury pomiędzy zagrzewaczem a reaktorem upłynniającego przez chłodzenie strumienia zawiesziny w wymienniku ciepła pomiędzy zagrzewaczem a reaktorem upłynniającego.

17. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawraca się 10—80 procent wagowych popiołu z surowca węglowego.

18. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wytwarza się mniej niż 6 procent wagowych gazowego produktu węglowodorowego w odniesieniu do wolnego od wilgoci i popiołu surowca węglowego.

19. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawracany popiół łączy się z częścią ciekłego produktu paliwowego.

FIG. 1

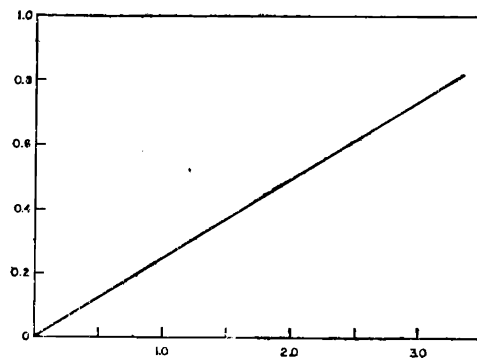


FIG. 2

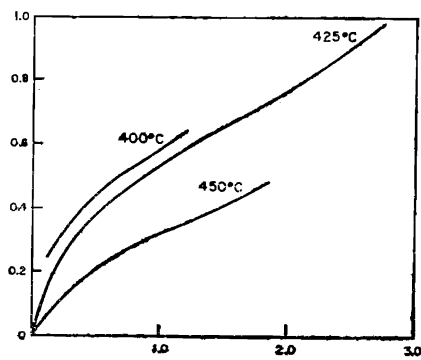


FIG. 3

