POLSKA RZECZPOSPOLITA LUDOWA

OPIS PATENTOWY

147 069

Patent dodatkowy
do patentu nr ———

Int. Cl.[4] C10C 1/12

Zgłoszono: 86 02 06 (P. 257852)

Pierwszeństwo ———

URZĄD PATENTOWY PRL

Zgłoszenie ogłoszono: 87 11 30

Opis patentowy opublikowano: 1990 03 31

CZYTELNIA
Urzędu Patentowego

Twórcy wynalazku: Piotr Wasilewski, Andrzej Mianowski, Rudolf Cieślar, Jacek Zawistowski, Piotr Dybała

Uprawniony z patentu: Politechnika Śląska im. Wincentego Pstrowskiego, Gliwice (Polska)

Sposób jednoczesnego wytwarzania lepiszcza i naftalenu ze smoły koksowniczej

Przedmiotem wynalazku jest sposób jednoczesnego wytwarzania lepiszcza do brykietowania i naftalenu ze smoły koksowniczej.

Według znanego stanu techniki do brykietowania węgli czy też innych surowców o odpowiednim rozdrobnieniu stosuje się smołę koksowniczą o różnej jakości. Znane są przykłady stosowania typowej smoły koksowniczej o własnościach normalnych, smół koksowniczych odebranych poprzez frakcjonowany odbiór kondensatu (patent PRL nr 118 526) jak też smół modyfikowanych, w zależności od przyjętej technologii brykietowania, a dalej od funkcji jaką spełniać mają brykiety w procesach następczych.

Podstawową wadą smół koksowniczych jako lepiszcza jest zawartość w nich naftalenu, co jest szczególnie niekorzystne, gdy brykiety przeznaczone są do dalszych procesów termicznych, a zwłaszcza do koksowania łącznie z niezagęszczoną mieszanką węglową. W tym przypadku do komory koksowniczej wprowadza się wraz z brykietami wytworzonymi na lepiszczu smołowym określoną ilość naftalenu, który zawarty jest w smole. W konsekwencji prowadzi to do wzrostu ilości naftalenu we wszystkich węzłach odbioru produktów lotnych koksowania. Naftalen poprzez sublimację z czasem powoduje odkładanie się praktycznie w całej linii odbioru węglopochodnych, a w szczególności w chłodnicach. Konieczne są więc zabiegi mające na celu jego eliminację poprzez np. parowanie, zwiększając tym samym zużycie kosztownej pary wodnej.

Drugą poważną wadą smoły koksowniczej jako lepiszcza są względy normowane przez bezpieczeństwo i higienę pracy. Smoła koksownicza charakteryzuje się specyficznym zapachem, którego intensywność wzrasta wraz ze wzrostem zawartości w niej związków - głównie aromatycznych - o wysokiej prężności par, zawartych np. w oleju lekkim. Ponieważ dla technologii brykietowania niezbędne jest podgrzewanie smoły, zachodzi więc konieczność stosowania środków ostrożności przede wszystkim w węzłach bezpośredniego kontaktu z człowiekiem.

Smoła koksownicza, jako produkt procesu koksowania węgli stanowi cenne źródło olejów karbochemicznych oraz paku. W kalsycznym przypadku proces rozdziału odbywa się przez destylację i najczęściej uzyskuje się 6 frakcji (olej lekki, karbolowy, naftalenowy, płuczkowy, antracenowy I i II) oraz stałą pozostałość, czyli pak, który między innymi jest lepiszczem do brykietowania niesortymentowych węgli kamiennych. Technologia brykietowania z użyciem paku jest powszechnie znana, a do jej wad zaliczyć można zarówno kancerogenność paku, konieczność podgrzewania go do postaci płynnej oraz shomogenizowania mieszaniny przeznaczonej do brykietowania. Z innych metod rozdziału smoły na poszczególne frakcje olejowe oraz pak są metody rozdziału przy pomocy pary wodnej lub przy pomocy odpowiednio dobranych rozpuszczalników organicznych. Stała pozostałość najczęściej jest określana jako pak ekstrakcyjny - zastosowanie go jako lepiszcza jest również utrudnione, ze względu na wysoką temperaturę mięknienia.

Znany jest również z polskiego opisu patentowego nr 134 426 sposób rozdziału smoły węglowej, w którym po wstępnym oczyszczeniu smoły koksowniczej, smoły surowej lub innej proponuje się - rozdział przy pomocy ciekłego składnika internego. Uzyskuje się odpowiednio uszlachetnione frakcje olejowe w tym frakcje zawierające głównie naftalen oraz pak, który jako lepiszcze wykazuje te same wady co wymienione paki klasyczne lub ekstrakcyjne. Efekt ten uzyskuje się stosując ciśnieniowo-temperaturową ekstrakcję smoły przy pomocy ciekłego CO_2, cieczy organicznych i ich mieszanin. Smołę spręża się do ciśnienia nie mniejszego niż 4 MPa, stosuje się układ co najmniej 3 kolumn (w tym dwóch ciśnieniowych) i reżimy temperaturowe rzędu 170-350° i dopiero w tych warunkach następuje jej rozdział. Tak więc wszystkie znane sposoby przetwarzania smoły koksowniczej nie dają w prosty sposób bogatej w naftalen frakcji olejowej oraz jednocześnie lepiszcza o konsystencji zbliżonej do smoły. Wady te rozwiązuje sposób według wynalazku.

Sposób według wynalazku polega na termopreparacji smoły koksowniczej gorącym gazem o temperaturze około 120°. Smołę koksowniczą ogrzewa się pośrednio, poprzez płaszcz utrzymujący temperaturę około 80°, doprowadza się gorący gaz o temperaturze powyżej 100° korzystnie 120° z szybkością nie powodującą porywania smoły, a w systemie kondensującym otrzymuje się destylat zawierający naftalen w ilości powyżej 70%. W warunkach laboratoryjnych uzyskano dla 1 kg porcji smoły koksowniczej najlepsze rezultaty uzyskano stosując przepływ gorącego powietrza z szybkością 0,4 m^3/godz. Reaktor zaopatrzony jest więc w układ kondensujący, pracujący na zasadach ogólnie znanych. W odbieralniku uzyskuje się produkty lotne oraz naftalen. Pozostałość poreakcyjną przeznacza się do brykietowania.

Sposób według wynalazku umożliwia stosowanie jako czynnika termopreparującego zarówno podgrzane powietrze jak też mieszaniny gazów, zwłaszcza odpadowych o temperaturze około 120°C. Ponieważ tłoczeniu gazu przez smołę o określonej objętości, towarzyszą zwiększone opory przepływu, niezbędne jest stosowanie niewielkiego podciśnienia w instalacji, a dalej, odseparowanie go od produktów reakcji i ewakuowanie z instalacji.

Zagadnienia te realizować można również na zasadach ogólnie znanych. Proces należy prowadzić do uzyskania około 3% masowych destylatu w stosunku do smoły w stanie roboczym. Uzysk naftalenu ze smoły jest rzędu 20-40% i zależny jest od zawartości naftalenu oraz wody w smole. Przeciętnie uzyskana frakcja krystaliczna zawiera 74-86% masowych naftalenu. Naftalen taki nadaje się do dalszego uszlachetniania metodami destylacyjnymi i/lub krystalizacyjnymi, względnie poprzez rafinację.

Badania chromatograficzne - wykazały, że prócz typowych składników oleju lekkiego (benzen, toluen, itd.), otrzymana frakcja krystaliczna zawiera jeszcze metylonaftaleny oraz benzonitryl. Pozostałość w reaktorze w wyniku termopreparacji nadaje się do brykietowania. Lepiszcze takie jest bezzapachowe i jak wykazały badania (przykład stosowania wynalazku) otrzymuje się brykiety lepszej jakości, niż w przypadku stosowania takiej samej ilości typowej smoły koksowniczej. Jeżeli stosowane jest gorące powietrze, wówczas smoła w tych warunkach ulega łagodnemu utlenieniu, w przypadku stosowania gazów innych, przebieg tej reakcji uzależniony jest od zawartości w nich tlenu. We wcześniejszych badaniach problem ten starano się rozwiązać stosując przegrzaną parę wodną. Uzyskane w takich warunkach lepiszcze zawierało do 35% wody w formie nierozdzielającej się emulsji smołowo-wodnej, nieprzydatnej do brykietowania, chociaż uzyskano stosunkowo największy uzysk destylatu olejowego wynoszący 5% w stosunku do smoły w stanie roboczym.

Sposób według wynalazku eliminuje dwie podstawowe wady smoły koksowniczej przeznaczonej do brykietowania, w szczególności węgli dla celów koksowniczych i jednocześnie umożliwia odzysk naftalenu, w ilości umożliwiającej dalsze jego oczyszczanie.

Przykład stosowania wynalazku. W kociołku do destylacji smoły koksowniczej umieszczono 1 kg smoły koksowniczej o następujących własnościach opisanych w tabeli 1.

Tabela 1

Wyszczególnienie	
Zawartość wody (PN-55/C-04523)	1,6%
Zawartość składników kwaśnych (PN-74/C-97066, metoda C)	3,0%
Zawartość składników nierozpuszczalnych w benzenie (PN-53/C-07057)	5,2%
Zawartość naftalenu (PN-62/C-97075)	8,4%
Przebieg destylacji normalnej (PN-73/C-97055) w rozbiciu (PN-70/C-97082)	
do 170°C olej lekki	3,8%
170-210°C olej karbolowy	1,7%
210-230°C olej naftalenowy	3,5%
230-245°C olej metylonaftalenowy	6,5%
245-300°C olej płuczkowy	19,5%
300-350°C olej antracenowy	10,5%
pak + straty (bez przeliczeń)	55,5%
temperatura mięknienia paku (PN-73/C-97084)	62°C

Kociołek zaopatrzono w łaźnię wodną, w której utrzymywano temperaturę 80°C oraz w system kondensujący złożony z chłodnicy wodno-powietrznej połączonej z odbieralnikiem. Do kociołka doprowadzono gorące powietrze o temperaturze 115-120°C przy użyciu kompresora, o średnim natężeniu przepływu powietrza 0,4 m^3/godz. Proces prowadzono przez 3 godziny i uzyskano 23 g frakcji naftalenowej o temperaturze topnienia t_t = 69,2 - 74,8°C. Chromatogram tej frakcji przedstawia rysunek, na którym udziały masowe komponentów zostały podane z pominięciem składników oleju lekkiego.

Pozostałość z kociołka wykorzystano do brykietowania węgli, stosując dla próby według wynalazku i porównawczo dla smoły o własnościach przedstawionej w przykładzie (smoła bez preparacji), po 8% lepiszcza. Brykietowano węgiel gazowo-koksowy o zawartości wilgoci całkowitej 8,5% i rozdrobnieniu 84,0% ziarn poniżej 3 mm. Wykonano po 5 prób brykietowań dla każdego lepiszcza i przy pomocy testu „t" określono istotność różnic średnich na poziomie istotności 0,05/95% prawdopodobieństwa. Otrzymane rezultaty badań jakości brykietów w próbie zrzutowej typu Shatter - Test z wysokości 4,5 m na stalową płytę.

Tabela 2

Wskaźnik/odchylenie standardowe	Smoła koksownicza typowa	Lepiszcze wg wynalazku
wytrzymałość kawałkowa, %	58,8/0,807	61,9/2,313
wytrzymałość powyżej 40 mm, %	73,8/2,139	80,5/2,937
wytrzymałość powyżej 20 mm, %	77,6/1,981	88,8/2,588
ścieralność, %	16,7/1,151	3,3/1,891

Test statystyczny wykazał, że brykiety wytworzone na lepiszczu według wynalazku są lepsze niż sporządzone z typowej smoły koksowniczej. W szczególności na uwagę zasługuje zdecydowanie lepsza ich jakość ze względu na ścieralność.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób jednoczesnego wytwarzania lepiszcza i naftalenu ze smoły koksowniczej, **znamienny tym,** że do smoły koksowniczej ogrzewanej pośrednio, poprzez płaszcz utrzymujący temperaturę około 80°C, doprowadza się gorący gaz o temperaturze powyżej 100°C korzystnie

120°C z szybkością nie powodującą porywania smoły i oddziela skraplany w systemie kondensującym destylat, zawierający naftalen w ilości powyżej 70%, a pozostałość odprowadza jako lepiszcze.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym,** że jako gorący gaz stosuje się powietrze, lub mieszaninę indywidualnych gazów, zwłaszcza odpadowych.

Pracownia Poligraficzna UP RP. Nakład 100 egz.
Cena 1500 zł