

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

140 202

Patent dodatkowy
do patentu —

Zgłoszono: 84 08 07 (P. 249095)

Pierwszeństwo —

Zgłoszenie ogłoszono: 86 02 11

Opis patentowy opublikowano: 88 01 30

CZ ERLNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.⁴ C10C 1/06

Twórcy wynalazku: Zbigniew Weigl, Zbigniew Urban, Włodzimierz Wójcik,
Zygmunt Lisicki, Jerzy Polaczek, Zygmunt Stompel,
Lesław Górniak

Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa (Polska)

SPOSÓB WSTĘPNEGO OCZYSZCZANIA SUROWYCH SMÓŁ WĘGLOWYCH

Przedmiotem wynalazku jest sposób wstępnego oczyszczania surowych smół węglowych, umożliwiający uzyskanie z nich surowca, który może mieć zastosowanie do produkcji wysokojakościowego koksu elektrodowego. Otrzymywanie koksu elektrodowego o najwyższej jakości, to jest o wysokiej podatności do grafityzacji i niskiej rozszerzalności termicznej, wymaga stosowania surowca zawierającego głównie wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne o masach cząsteczkowych w zakresie 200 - 400. Warunkom tym odpowiada między innymi ciężki olej z olefinowej pirolizy benzyn lub nafty oraz ciężka frakcja z krakingu termicznego destylatów atmosferycznych lub próżniowych, jednakże frakcje te zawierają dość znaczne ilości takich zanieczyszczeń jak na przykład metale ciężkie. Obecność tych zanieczyszczeń znacznie ogranicza możliwość zastosowań większości frakcji petrochemicznych do produkcji koksu igłowego.

Smoly i paki koksownicze, zawierają wprawdzie znikome ilości zanieczyszczeń w postaci metali ciężkich, lecz obok wymienionych wielopierścieniowych związków aromatycznych zawierają również substancje o znacznie większych masach cząsteczkowych, substancje polimeryczne usieciowane, a także stałe cząstki węgla, koksu i pyłów ceramicznych, uniesione z komory koksowniczej przez strumień gazów i rozproszone w fazie smołowej. Składniki te, nazywane łącznie frakcją α_2 lub składnikami nierozpuszczalnymi w chinolinie, gromadzą się w paku węglowym w trakcie destylacyjnego rozdzielania smoły i zakłócają swobodny rozwój sfer mezofazy w trakcie koksowania paku. W konsekwencji uzyskuje się koks pakowy o zdecydowanie niekorzystnych właściwościach. Podstawowym zatem warunkiem do otrzymywania ze smół węglowych wysokojakościowego koksu elektrodowego jest usunięcie substancji nierozpuszczalnych w chinolinie ze smół surowych lub z paków węglowych przed ich koksowaniem.

W literaturze patentowej opisano wiele sposobów usuwania substancji wielocząsteczkowych i inertych ze smoły lub z paku węglowego. Większość z nich oparta jest na mieszaniu surowej smoły lub paku smołowego z rozpuszczalnikiem typu benzolu, oleju lekkiego lub benzyny lub z rozpuszczalnikiem typu oleju antracenowego, chinoliny lub frakcji pirydynowej, a następnie

oddzieleniu substancji nierozpuszczalnych przez sedymentację, wirowanie lub filtrację. Na przykład w opisie patentowym USA nr 3 799 865 omówiony jest sposób otrzymywania koksu elektrodowego polegający na zmieszaniu surowej smoły z frakcją nafty lub oleju smołowego (olej lekki, karbolowy, naftalenowy lub płuczkowy), ogrzaniu mieszaniny do temperatury 343 - 473 K, a następnie oddzieleniu składników nierozpuszczalnych w chinolinie na wirówce. Przy stosowaniu oleju lekkiego jako rozcieńczalnika smoły uzyskano wprawdzie produkty zawierające zaledwie 0,4% składników nierozpuszczalnych w chinolinie, jednakże pozostałość odbierana z wirówki zawierała tylko 36,2% składników nierozpuszczalnych w chinolinie, co świadczy o znacznych stratach cennych składników smołowych unoszonych z tym strumieniem. Przy tym przedstawiony powyżej sposób oddzielania ze smoły składników nierozpuszczalnych w chinolinie wymagał zastosowania wirówki pracującej w ekstremalnie trudnych warunkach (przyspieszenie do 1900 G, czas wirowania 5 min., temperatura 100°C).

Nieoczekiwanie okazało się, że jeżeli surową smołę węglową podda się wygrzewaniu w temperaturze 373 - 453 K, a otrzymaną zdyspergowaną fazę wodną oddzieli się od fazy smołowej przez destylację połączoną ewentualnie z grawitacyjnym rozdziałem faz i następnie fazę smołową rozcieńczy się węglopochodnymi rozpuszczalnikami aromatycznymi dodanymi w ilości od 30 do 100% wagowych w stosunku do ilości smoły, po czym otrzymaną mieszaninę podda się filtracji w temperaturze powyżej 333 K to uzyskuje się zdecydowaną poprawę warunków filtracji i produkt zawierający śladowe ilości składników nierozpuszczalnych w chinolinie. Jako rozpuszczalniki aromatyczne można stosować benzole koksownicze, solwentnaftę lub frakcje olejów smołowych. Okazało się, że po przeprowadzeniu obróbki surowej smoły węglowej sposobem według wynalazku opory filtracyjne osadu wydzielanego z mieszaniny smołowo-olejowej na filtrze tkaninowym są wielokrotnie mniejsze, niż w przypadku filtracji smoły surowej zmieszanej z analogiczną frakcją olejową bez wstępnej obróbki, co umożliwia prowadzenie procesu filtracji na filtrze obrotowym o działaniu ciągłym.

Sposób według wynalazku polega na ogrzaniu surowej smoły do temperatury 373 - 453 K, a następnie wprowadzeniu tej mieszaniny do ciśnieniowego zbiornika - separatora faz, gdzie grawitacyjnie oddzielana jest część wody zawartej w smole. Pozostałą część wody usuwa się destylacyjnie na przykład przez destylację ekspansyjną. Do tak przygotowanego surowca wprowadza się węglopochodny rozpuszczalnik organiczny, korzystnie benzol surowy, solwentnaftę lub frakcje olejów smołowych, w stosunku od 30 do 100% wagowych w przeliczeniu na smołę. Mieszaninę tę następnie się filtruje na obrotowym filtrze bębnowym, w temperaturze powyżej 333 K. Przefiltrowana mieszanina smoły z rozpuszczalnikiem jest następnie poddawana destylacyjnemu rozdziałowi, przy czym lekka frakcja olejowa po ewentualnym wydzieleniu właściwej frakcji jest zawracana do procesu, a oczyszczona smoła jest poddawana dalszemu przerobowi na frakcje olejowe i pak według znanych metod. Pak uzyskiwany z tak przygotowanej smoły w pełni nadaje się do dalszego przerobu na koks elektrodowy dla przemysłu metalurgicznego.

P r z y k ł a d I. Próbkę 1 kg smoły węglowej ogrzewano w autoklawie w temperaturze 423 K przez okres 2 godzin. Bezpośrednio po operacji wygrzewania smoła została odwodniona przez ekspansyjne odparowanie, przy czym odebrano 38,8 g wody i 8,5 g oleju. Smołę rozcieńczono lekkim olejem smołowym w stosunku wagowym 1 : 1, a następnie po ogrzaniu do temperatury 350 K przefiltrowano pod stałym ciśnieniem w 670 hPa, uzyskano 53,3 placka i 1804,2 g przesączu. Przesącz był całkowicie pozbawiony składników nierozpuszczalnych w chinolinie (poniżej 0,1%).

P r z y k ł a d II. Próbkę smoły jak w przykładzie I ogrzano do temperatury 423 K i wygrzewano przez 2 godziny. Następnie po rozprężeniu odebrano przez destylację 33,5 g wody, po czym smołę rozcieńczono lekkim olejem smołowym w stosunku wagowym 1 : 0,7. Mieszaninę ogrzano do temperatury 350 K przy jednoczesnym mieszaniu i wprowadzono tę mieszaninę do próżniowego filtra tkaninowego pracującego pod stałym ciśnieniem 670 hPa. Uzyskano 23 g placka i 1161 g przesączu. Przesącz był całkowicie wolny od składników nierozpuszczalnych w chinolinie.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Sposób wstępnego oczyszczania surowych smół węglowych, z n a m i e n n y t y m, że oczyszczane smoły węglowe poddaje się wygrzewaniu w temperaturze 373 - 453 K, a następnie zdyspergowaną fazę wodną oddziela się od fazy smołowej przez destylację połączoną ewentualnie z grawitacyjnym rozdziałem faz, po czym fazę smołową rozcieńcza się węglowodnymi rozpuszczalnikami aromatycznymi dodanymi w ilości od 30 do 100% wagowych w stosunku do smoły, a następnie otrzymaną mieszaninę poddaje się filtracji w temperaturze powyżej 333 K.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako rozpuszczalniki aromatyczne stosuje się benzole koksownicze, solwentnaftę lub frakcje olejów smołowych.