



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

228067

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 07 12 82  
(21) (PV 8828-82)

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>

C 09 C 1/56

(40) Zveřejněno 15 09 83

(45) Vydáno 15 02 86

(75)  
Autor vynálezu

SVOBODA KAREL ing., LITVÍNOV, NEČESANÝ FRANTIŠEK ing., MOST,  
KVAPIL ZDENĚK, LITVÍNOV, ŠYKORÁ MILAN ing., HAMR

(54) Způsob separace uhlovodíků, jejich směsí nebo uhlovodíků  
se substituovanými vodíky v molekule

Vynález se týká způsobu separace uhlovodíků, uhlovodíků se substituovanými atomy vodíku v molekule nebo jejich směsí z tvarovaných sazových částic, pomocí vytěšňovacího činidla.

Tvarované sazové částice, např. sazové peletky, jsou produktem zpracování vodných suspenzí sazí. Vodné suspenze sazí vznikají jako vedlejší produkty parciální oxidace ropných a dehtových surovin, např. při výrobě generátorového plynu zplyňováním mazutu. Parciální oxidací mazutu směsí kyslíku a vodní páry vznikají vedle plynných produktů i sazové částičky mikrometrových rozměrů, které se odstraňují z proudu plynů vypíráním vodou, přičemž vzniká vodná suspenze sazových mikročástic obvykle s obsahem 0,1 až 3 % hmotnosti sazí.

Izolace sazových mikročástic z vodné suspenze se provádí jejím mísením s koagulační kapalinou nemísitelnou s vodou, charakterizovanou bodem varu v rozmezí 30 °C až 200 °C a hodnotou mezipovrchového napětí vůči vodě vyšší než  $5 \cdot 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ , např. uhlovodíky, jejich směsí nebo uhlovodíky se substituovanými vodíky v molekule. Při intenzivním styku vodné suspenze sazí s koagulační kapalinou - uhlovodíkovou směsí - dochází k přesmyku pevné fáze - sazových mikročástic - z vodné fáze do organické fáze a vzniká heterogenní směs sazových částic s koagulační kapalinou, která obsahuje 7 % hmotnosti vody. Koagulační kapalina se sorpčně váže na povrch pórů sazových mikročástic, takže vzniklá heterogenní směs má vzhled pevné fáze. Současně při přesmyku pevné fáze mezi kapalnými fázemi, způsobeném vyšší smáčovitostí sazových mikročástic koagulační kapalinou, dochází ke shlukování sazových mikročástic a jejich mechanickému spojování do tvarovaných makročástic, např. sazových peletek.

Separace uhlovodíků nebo jejich směsí z tvarovaných sazových částic se provádí tepelným zpracováním heterogenní směsí v přítomnosti dusíku, případně kysličníku uhličitého. Odstranění těkavých složek z heterogenní směsí, tj. uhlovodíkových směsí a malého množství přítomné

vody se provádí sušením v proudu dusíku a jejich izolace z proudu sušícího média se provádí chlazením dusíku a těkavých složek doprovázeným postupnou kondenzací jejich par. Odstranění těkavých složek z tvarovaných sazových částic a jejich následnou izolaci z proudu sušícího média, lze provádět sušením heterogenní směsi v uzavřeném nebo otevřeném okruhu sušícího média. Při sušení v otevřeném okruhu, tj. s jedním průchodem sušícího média přes sušící zónu, se přehřátý dusík uvede do styku se sušenou heterogenní směsí, tj. tvarovanými částicemi sazovými a těkavé složky - uhlovodíková směs a voda - se převedou v důsledku výměny tepla mezi fázemi do proudu sušícího média a po výstupu ze sušící zóny se plynná fáze ochladí a těkavé složky vykondenzují. Při sušení v uzavřeném okruhu se přehřáté sušící médium po průchodu sušící zóny ochladí, zbaví zkondenzovaných podílů těkavých složek a po přehřátí se vrací zpět do sušící zóny. Výhodou systému s otevřeným okruhem sušícího média je dokonalé odstranění těkavých složek z heterogenní směsi a práce při nepřilíživých vysokých teplotách, nevýhodou je vysoká měrná spotřeba sušícího média a vysoké ztráty uhlovodíkové směsi při jejich izolaci z proudu sušícího média, které nelze odstranit ani zařazením strojního chlazení na nízké teploty. Výhodou systému s uzavřeným okruhem je nízká měrná spotřeba sušícího média a nízké, prakticky manageable ztráty uhlovodíkové směsi z okruhu sušícího média, nevýhodou je vysoká energetická náročnost procesu, tj. sušení při vysokých teplotách a izolace těkavých složek při kondenzaci podchlazením na nízké teploty, přičemž i přes tuto energetickou náročnost se nedosáhne dokonalého odstranění uhlovodíkových směsí z tvarovaných sazových částic.

Zbytkový obsah uhlovodíků v sazových částicích představuje ztráty uhlovodíků a současně znehodnocuje i sušený materiál a omezuje i rozsah jeho využití. Byl popsán i způsob odstraňování koagulační kapaliny vytěsňováním vodní parou.

Nyní bylo zjištěno, že prakticky úplného odstranění uhlovodíků nebo uhlovodíkových směsí nebo uhlovodíků se substituovanými vodíky v molekule z heterogenní směsi ve formě tvarovaných sazových částic se dosáhne jejím tepelným zpracováním v přítomnosti teplonosného média podle vynálezu.

Výše uvedené nedostatky nemá způsob separace uhlovodíků, jejich směsí nebo uhlovodíků se substituovanými vodíky v molekule, tj. koagulační kapaliny, z tvarovaných sazových částic, připravených smísením koagulační kapaliny s vodnou suspenzí sazových mikročástic, přímým stykem s teplonosným médiem s následujícím odvodem vytěsňených par koagulační kapaliny společně s nez kondenzovanými podíly teplonosného média, jehož podstata spočívá v tom, že heterogenní směs tvarovaných sazových částic a koagulační kapaliny, obsahující 50 až 85 % hmotnosti koagulační kapaliny, 5 až 15 % hmotnosti vody a 10 až 40 % hmotnosti uhlíku se uvádí po dobu 2 až 300 minut, výhodně 5 až 120 minut, při případném nepřímém ohřevu do styku s teplonosným médiem, tvořeným nejprve přehřátými parami koagulační kapaliny nebo/a nasycenou nebo přehřátou vodní parou a nakonec pouze nasycenou nebo přehřátou vodní parou, při teplotě 50 až 400 °C, výhodně 80 až 200 °C, při postupové rychlosti teplonosného média 0,03 až 0,8 m.s<sup>-1</sup>, výhodně 0,1 až 0,4 m.s<sup>-1</sup>, načež se teplonosné médium spolu s parami vytěsňené koagulační kapaliny oddělí a případně rozdělí do dvou proudů, z nichž jeden se chladí a druhý se vrací zpět jako teplonosné médium. Poměr koagulační kapaliny obsažené v heterogenní směsi ke vstupní vodní páře jako složce teplonosného média je v rozmezí 4:1 až 1:5, výhodně v rozmezí 2:1 až 1:2.

Prachové podíly vzniklé při procesu vytěsňením koagulační kapaliny tvarovaných sazových částic se ponechají v proudu teplonosného média, přičemž při kondenzaci teplonosného média se shromažďují v organické fázi, se kterou se vrací zpět k izolaci sazových částic z vodných suspenzí.

Výhodou vynálezu je, že se při tepelném zpracování heterogenní směsi sazí, koagulační kapaliny a vody ve formě tvarovaných sazových částic dosáhne nejen prakticky úplného odstranění koagulační kapaliny ze sazových částic, ale i její prakticky kvantitativní izolace při chlazení a kondenzaci výstupních produktů tepelného zpracování.

Proces vytěsňování koagulační kapaliny z heterogenní směsi sazí, koagulační kapaliny a vody ve formě tvarovaných sazových částic lze s výhodou provádět v oblasti postupových rychlostí teplotního média v okolí prahové rychlosti fluidace tvarovaných sazových částic. V oblasti nízkých postupových rychlostí teplotního média dochází k nerovnoměrnému a nedokonalému odstranění koagulační kapaliny z heterogenní směsi a v oblasti vysokých postupových rychlostí, tj. v intenzívně míchané fluidní vrstvě, dochází k nadměrnému otěru a rozpadu tvarovaných sazových částic a ke vzniku nepřipustného množství prachových podílů. V oblasti postupových rychlostí teplotního média v rozmezí 0,05 až 0,5 m.s<sup>-1</sup> je množství prachových podílů v rozmezí 1 až 15 % hmot. vztaženo na vstupní množství tvarovaných sazových částic.

Tyto prachové podíly lze buď separovat z proudu teplotního média jako samostatný produkt nebo je lze s výhodou ponechat v proudu vystupujících par, který odchází do kondenzačního systému. Prachové podíly přechází při kondenzaci do vrstvy koagulační kapaliny, se kterou se vrací zpět k izolaci sazových mikročástic z vodné suspenze.

Tepelné zpracování heterogenní směsi sazí, koagulační kapaliny a vody se provádí v přítomnosti vodní páry a/nebo par koagulační kapaliny při teplotách do 400 °C, takže nedochází k úbytku uhlíkové hmoty reakcí sazí s vodní parou ani k tepelnému štěpení uhlovdíkových par. Tento jev nastává při tepelném zpracování uhlíkatých heterogenních směsí s obsahem uhlovdíků v přítomnosti vodní páry při vyšších teplotách.

Důležitým faktorem z hlediska ztrát koagulační kapaliny při separaci je poměr vytěsňovacího činidla - vodní páry k množství koagulační kapaliny obsažené v heterogenní směsi vstupující do procesu. Se stoupajícím poměrem vodní páry ke koagulační kapalině rostou ztráty uhlovdíkové směsi při separaci a množství odpadní vodné fáze. Při nedostatečném poměru vodní páry ke koagulační kapalině se nedosáhne kvantitativního odstranění uhlovdíků z heterogenní směsi.

Z hlediska ekonomiky procesu a požadavku kvantitativního odstranění uhlovdíků z tvarovaných sazových částic je výhodné kombinovat proces vytěsňování koagulační kapaliny z heterogenní směsi přímým stykem s parami kondenzovatelných složek s nepřímým ohřevem vrstvy tvarovaných sazových částic nebo používat způsob odstraňování koagulační kapaliny nejprve směsí přehřátých par uhlovdíků a vodní páry s následným odstraněním posledních podílů koagulační kapaliny z heterogenní směsi přímým stykem s přehřátou nebo nasycenou vodní parou.

Kombinace nepřímého ohřevu vrstvy tvarovaných sazových částic s přímým stykem koagulační kapaliny a teplotního média umožňuje snížení spotřeby teplotního média, tj. zmenšení rozměrů zařízení, nebo snížení jeho postupových rychlostí, tj. šetrnější způsob vytěsňovacího procesu spojený se snížením množství prachových podílů a snížením nároků na kondenzační systém.

Vynález je blíže objasněn v následujících příkladech.

#### P ř í k l a d 1

Heterogenní směs ve formě tvarovaných sazových částic s obsahem 72 % hmotnosti směsi C<sub>6</sub>-uhlovdíků, 8 % hmotnosti vody a 20 % hmotnosti uhlíku ve formě sazí se zbavuje uhlovdíkové směsi postupem podle vynálezu. Tvarované sazové částice se uvádí do styku s přehřátou vodní parou po dobu 15 minut při teplotě 120 °C a přetlaku v zařízení 5 kPa s postupnou rychlostí 0,25 m.s<sup>-1</sup>, přičemž dochází k vytěsnění sorpčně vázané uhlovdíkové směsi vodní parou. Poměr vodní páry vstupující do zařízení k množství uhlovdíkové směsi obsažené ve zpracovávaných sazových částicích je 1:2. Páry uhlovdíkové směsi společně s nezkondenzovanými podíly vodní páry se odvádějí ze stykové zóny do chladicí zóny, kde dojde k totální kondenzaci par a vzniku dvou nemísitelných kapalných fází, které se od sebe oddělí v děliči. Organická fáze s prachovými podíly se opět použije k izolaci sazových mikročástic

z vodné suspenze a vodná fáze se vede do odpadních vod. Ze stykové zóny se kontinuálně odtahuje heterogenní směs sazí a vody ve formě tvarovaných sazových částic. Obsah vody v heterogenní směsi je 56 % hm.

Ztráty uhlovodíků při jejich separaci z tvarovaných sazových částic činí 1,5 ppm vztaženo na vstupní množství uhlovodíkové směsi a jsou způsobeny rozpustností směsi uhlovodíků ve vodě.

#### P ř í k l a d 2

Tvarované sazové částice s obsahem 20 % hm. uhlíku ve formě sazí, 6 % hmotnosti vody a 74 % hmotnosti směsi uhlovodíků s body varu v rozmezí 60 až 80 °C se zbavují uhlovodíkové frakce sušením v proudu dusíku. Do kontinuální sušárny se dvěma samostatnými okruhy sušícího média se dávkuje 1 000 kg.h<sup>-1</sup> vlhkých sazových částic. Sušící médium, které je tvořeno směsí dusíku a par těžkých složek, se v obou stupních přehřívá na teplotu 270 °C a při kondenzaci chladí v prvním stupni na teplotu 35 °C a ve druhém stupni na teplotu -25 °C.

Na výstupu zařízení se odebírají sazové částice, které obsahují 1,6 % hmotnosti uhlovodíkové frakce. Ztráty uhlovodíků při separaci z tvarovaných sazových částic činí 0,45 % hmotnosti, vztaženo na vstupní množství uhlovodíkové směsi. Při shodném způsobu sušení dusíkem přehřátým pouze na teplotu 170 °C činí ztráty uhlovodíkové směsi 1,5 % hmotnosti, vztaženo na vstupní množství uhlovodíkové směsi.

#### P ř í k l a d 3

Heterogenní směs sazí, koagulační kapaliny a vody ve formě tvarovaných sazových částic s obsahem 25 % hmotnosti sazí a 70 % n-hexanu se zbavuje těžkých složek sušením v proudu dusíku, které se provádí v diskontinuálním zařízení s jedním průchodem sušícího média přes stykovou zónu. Sušení se provádí dusíkem přehřátým na teplotu 180 °C a kondenzace koagulační kapaliny se provádí při teplotě -10 °C. Ztráty koagulační kapaliny po chlazení a kondenzaci z proudu dusíku činí 52,2 % hmotnosti. Provádí-li se kondenzace těžkých složek z proudu dusíku při teplotě 5 °C, jsou ztráty uhlovodíků 100%. Provádí-li se sušení dusíkem přehřátým na 250 °C a kondenzace těžkých složek při -10 °C, jsou ztráty n-hexanu ještě 30%.

#### P ř í k l a d 4

Tvarované sazové částice s obsahem 25 % hmotnosti sazí, 65 % hmotnosti tetrachlormetana a 10 % hmotnost vody, zbavuje se koagulační kapaliny - tetrachlormetanu postupem podle vynálezu. Tvarované sazové částice se uvádí do styku s nasycenou vodní parou při teplotě 103 °C ve stykové zóně. Doba styku obou fází je 20 minut a poměr vodní páry ke koagulační kapalině obsažené ve vstupní směsi je 1:1. Páry koagulační kapaliny se odvádějí společně ze stykové zóny do chladicí zóny, kde dochází k totální kondenzaci par a vzniku dvou nemísitelných kapalných fází, které se od sebe oddělí v děliče. Tvarované sazové částice na výstupu ze stykové zóny neobsahují koagulační kapalinu. Ztráty koagulační kapaliny při její separaci z tvarovaných sazových částic činí 0,043 % hmotnosti vztaženo na vstupní množství koagulační kapaliny a jsou způsobeny rozpustností směsi uhlovodíků ve vodě.

#### P ř í k l a d 5

Heterogenní směs ve formě tvarovaných sazových částic s obsahem 20 % hmotnosti uhlíku ve formě sazí, 6 % hmotnosti vody a 74 % hmotnosti směsi uhlovodíků s body varu v rozmezí 60 až 80 °C se zbavuje uhlovodíkové směsi postupem podle vynálezu. Odstraňování uhlovodíkové směsi se provádí dvoustupňovým způsobem. V prvním stupni se tvarované sazové částice uvádí do styku s teplonosným médiem tvořeným směsí přehřáté vodní páry a přehřátých par uhlovodíkové směsi po dobu 10 minut při teplotě 130 °C s postupovou rychlostí teplonosného média 0,15 m.s<sup>-1</sup>. Zařízení v obou stupních je opatřeno systémem pro nepřímý ohřev vrstvy

tvárovanych sazových částic, kterými se dodává 50 % potřebného tepla pro vytěšňovací proces. Ve druhém stupni, ve kterém se odstraňují poslední zbytky kapalně a parní fáze koagulační kapaliny, se heterogenní směs uvádí do styku s přehřátou vodní parou při teplotě 130 °C a postupové rychlosti 0,20 m.s<sup>-1</sup>. Doba styku obou fází činí 30 minut. Na výstupu ze druhého stupně se získávají sazové granule s obsahem uhlovodíků pod 0,05 % hmotnosti a obsahem vlhkosti 0,87 % hmotnosti. Poměr koagulační kapaliny obsažené ve vstupní heterogenní směsi ke vstupní vodní páře do obou stupňů je 1:2.

#### P ř í k l a d 6

Heterogenní směs sazí, koagulační kapaliny a vody ve formě tvarovaných sazových částic s obsahem 18 % hmotnosti sazí, 6 % hmotnosti vody a 76 % hmotnosti C<sub>6</sub> uhlovodíků se zbavuje koagulační kapaliny postupem podle vynálezu. Tvarované sazové granule se zbavují koagulační kapaliny ve dvou stupních. V prvním stupni se uvádí heterogenní směs do styku s cirkulující směsí přehřátých par koagulační kapaliny a malého množství vodní páry po dobu 20 minut při teplotě 110 °C ve stykové zóně a postupové rychlosti teplotního média 0,5 m.s<sup>-1</sup>. Páry koagulační kapaliny a vodní páry získané při vytěšňovacím procesu se na výstupu ze stykové zóny oddělí od cirkulujícího proudu a odvádí se do chladicí zóny, kde dojde k totální kondenzaci a vzniku dvou nemísitelných fází.

Heterogenní směs se zbytky koagulační kapaliny se vede do druhého stupně, kde se uvádí do styku s přehřátou vodní parou po dobu 50 minut při teplotě 160 °C. Postupová rychlost teplotního média ve druhém stupni činí 0,25 m.s<sup>-1</sup>. Na výstupu ze druhého stupně se získá heterogenní směs ve formě tvarovaných sazových částic, která obsahuje méně než 0,01 % hmotnosti uhlovodíků a 0,55 % hmotnosti vody. Tvarované sazové částice se po výstupu ze druhého stupně chladí v proudu dusíku na teplotu 45 °C a transportují se na další zpracování. Poměr koagulační kapaliny obsažené ve vstupní heterogenní směsi k vodní páře jako složce teplotního média je 3:1.

#### P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob separace uhlovodíků, jejich směsi nebo uhlovodíků se substituovanými vodíky v molekule, tj. koagulační kapaliny, z tvarovaných sazových částic připravených smísením koagulační kapaliny s vodnou suspenzí sazových mikročástic, přímým stykem s teplotním médiem s následujícím odvodem vytěšňovaných par koagulační kapaliny společně s nezkondenzovanými podíly teplotního média, vyznačený tím, že heterogenní směs tvarovaných sazových částic a koagulační kapaliny obsahující 50 až 85 % hmot. koagulační kapaliny 5 až 15 % hmot. vody a 10 až 40 % hmotnosti uhlíku se uvádí po dobu 2 až 300 minut, výhodně 5 až 120 minut, při případném nepřímém ohřevu do styku s teplotním médiem, tvořeným nejprve přehřátými parami koagulační kapaliny nebo/a nasycenou nebo přehřátou vodní parou a nakonec pouze nasycenou nebo přehřátou vodní parou při teplotě 50 až 400 °C, výhodně 80 až 200 °C, při postupové rychlosti teplotního média 0,03 až 0,8 m.s<sup>-1</sup>, výhodně 0,1 až 0,4 m.s<sup>-1</sup>, načež se teplotní médium spolu s parami vytěšněné koagulační kapaliny oddělí a případně rozdělí do dvou proudů, z nichž jeden se chladí a druhý se vrací zpět jako teplotní médium.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že poměr koagulační kapaliny obsažené v heterogenní směsi ke vstupní vodní páře jako složce teplotního média je v rozmezí 4:1 až 1:5, výhodně v rozmezí 2:1 až 1:2.

3. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že prachové podíly vzniklé při procesu vytěšnění koagulační kapaliny z tvarovaných sazových částic se ponechají v proudu teplotního média, přičemž při kondenzaci teplotního média se shromažďují v organické fázi, se kterou se vracejí zpět k izolaci sazových částic z uvedených suspenzí.