



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

221937

(11)

(B2)

- (22) Přihlášeno 06 11 80
(21) (PV 7522-80)
(32) (31)(33) Právo přednosti od 06 11 79
(F 29 44 690.0)
Německá spolková republika
(40) Zveřejněno 15 09 82
(45) Vydáno 15 03 85

(51) Int. Cl.³
C 10 C 3/06
C 10 L 5/16

(72) Autor vynálezu

STADELHOFER JÜRGEN dr., DORTMUND, FRANCK HEINZ-GERHARD prof. dr.,
BAD SODEN-NEUENHEIM, KÖHLER HELMUT dr., MÜLHEIM/RUHR (NSR)

(73) Majitel patentu

RÜTGERSWERKE AKTIENGESELLSCHAFT, FRANKFURT/MAIN (NSR)

(54) Způsob výroby pojiva pro uhelné brikety

Vynález se týká použití pojiva, které se získá tím, že se z vysoce aromatického, smole podobného produktu zušlechtnění uhlí, připraveného rozpojením rozmělněného uhlí a/nebo podobných uhlíkatých surovin směsí uhlíkovodíků jakožto rozpouštědlem za působení vyšší teploty a tlaku, oddestiluje 5 až 20 % snadno těkavých podílů a teplota měknutí získaného produktu podobného tvrdé smole, v rozmezí 120 až 200 °C se uhlovodíkovými frakcemi o destilačním rozmezí 220 až 450 °C, pocházejícími z kamenouhelného dehtu a/nebo získanými pyrolýzou ropných frakcí, upraví na rozsah 50 až 100 °C, k briketování uhlí nebo/a uhlíkatých materiálů.

Hlavními výhodami pojiva podle vynálezu jsou nízká kouřivost a dlouhodobě zaručená dostupnost výchozích látek.

Vynález se týká způsobu výroby pojiva pro uhelné brikety z vysoce aromatického, smole podobného hodnotného produktu z uhlí.

Vzhledem k trvale se snižujícím zásobám ropy a zemního plynu bude v budoucnu získávat uhlí stále větší význam jako palivo. K vytápění budov a pro jiné účely zásobování teplem se používá uhlí účelně ve formě briket.

V minulosti se jako pojiva k výrobě briket používalo zejména smoly z černouhelného dehtu. Smola z černouhelného dehtu se získává jako zbytek po destilaci dehtu v podobě termoplastického produktu o teplotě měknutí podle Krämera-Sarnowa (dále značené t.m.) v rozmezí 68 až 75 °C (srovn. H.-G. Franck, G. Collin, Steinhohlenteer, Berlin 1968, s. 96). Tato smola se vyznačuje vynikající pojivostí a lze ji proto použít jako briketové smoly k výrobě uhelných briket. Nevýhodou briket vyrobených pomocí smoly z černouhelného dehtu však je, že při spalování nadměrně kouří. Byly proto podniknuty četné pokusy nahradit smolu z černouhelného dehtu méně kouřivými pojivy.

Jako náhradní produkty za smolu z černouhelného dehtu mají praktický význam pro výrobu uhelných briket především pojiva na bázi ropného bitumenu (srovn. Zakar, Toth, Brennstoff-Chemie, 32, 1958, s. 373). Brikety, které se vyrábějí pomocí ropného bitumenu jakožto pojiva, vyvíjejí méně kouře, mají však oproti briketám pojeným smolou z černouhelného dehtu tyto nevýhody: Pojiva na bázi bitumenu mají obvykle vyšší obsah síry a jejich spalováním proto vzniká oproti spalování smoly z černouhelného dehtu větší množství kysličníku siřičitého. Kromě toho je vzhledem k ploššímu průběhu křivky závislosti viskozity na teplotě u bitumenu nutná delší doba ochlazování briket po briketování, aby briketa nabyla potřebnou pevnost v tlaku za studena. Další nevýhodou briket pojených bitumenem je malá pevnost v tlaku zatepla v porovnání s briketami pojenými smolou. Proto dochází při spalování ke značnějšímu rozpadu briket v kamnech, což působí rušivě na účinnost a rovnoměrnost spalování.

Další nevýhodou je, že v budoucnu je dlouhodobá dostupnost bitumenu nejistá.

Tyto nevýhody nemá pojivo popsané ve vykládacím spisu NSR DOS 2 708 495. Uvedené pojivo se získá, jestliže se k tvrdé smole z černouhelného dehtu přidají uhlovodíkové frakce získané z černouhelného dehtu nebo pyrolýzou ropných frakcí, čímž se její teplota měknutí upraví v rozsahu 50 až 100 °C, s výhodou 65 až 75 °C.

Poněvadž dostupnost tvrdé smoly z černouhelného dehtu, která slouží jako základ pro výrobu zlepšené briketové smoly podle DOS 2 708 495, je pro účely briketování omezená, projevuje se potřeba pojiv s uznávaně dobrou pojivostí smoly z černouhelného dehtu, které se mimo toho vyznačují nízkou kouřivostí nutnou z důvodů ochrany životního prostředí.

Úkolem vynálezu proto bylo vyrobit pojivo pro briketování uhlí, které má dobrou pojivost smoly z černouhelného dehtu a vyznačuje se výhodou nízké kouřivosti a dlouhodobé dostupnosti.

Uvedený úkol je podle vynálezu řešen způsobem výroby pojiva pro uhelné brikety a materiály obsahující uhlík z vysoce aromatického, smole podobného hodnotného produktu z uhlí, připraveného rozrušením rozdrceného uhlí a/nebo podobných uhlíkatých surovin směsí uhlovodíků jakožto rozpouštědlem za vyšší teploty a tlaku, jehož podstata spočívá v tom, že se z produktu podobného smole oddestiluje 5 až 20 % hmot. snadno těkavých podílů až vznikne produkt podobný tvrdé smole s teplotou měknutí 120 až 200 °C podle Krämera-Sarnowa, který se upraví uhlovodíkovými frakcemi, získanými z černouhelného dehtu a/nebo pyrolýzy ropy v destilačním rozmezí 220 až 450 °C, na teplotu měknutí 50 až 100 °C.

Jako uhlovodíkové frakce k úpravě požadované teploty měknutí pojivé smoly se výhodně použije antracenový olej získaný při destilaci černouhelného dehtu po oddělení surového

antracenu krystalizací (srovn. H.-G. Franck, G. Collin, Steinkohlenteer, Berlin 1958, s. 57). Destilační rozmezí těchto rozpouštědel činí 300 až 460 °C. K úpravě potřebné teploty měknutí lze rovněž použít příslušných frakcí minerálních olejů, pocházejících z krakovacích nebo rafinačních pochodů.

Druhy uhlí, jichž lze použít k výrobě briket, mohou být velmi různé. Tak je možno briketovat například hnědé uhlí, bituminózní uhlí a antracit.

Pojiva vyrobená podle vynálezu poskytují při briketování uhlí srovnatelně dobré pevnosti v tlaku zastudena jako smola z černouhelného dehtu nebo pojiva získaná z tvrdé smoly z černouhelného dehtu postupem podle DOS 2 708 495, která vyhovují silám větším než 2 500 N za předepsaných zkušebních podmínek.

Překvapivě se však ukázalo, že pojiva vyrobená podle vynálezu na bázi rozrušeného uhlí i extrémně málo kouří a tím umožňují spalování, neznečišťující životní prostředí. Další výhodou je i mnohem menší obtěžování zápachem při manipulaci, jímž se vyznačují briкеты vyrobené na bázi rozrušeného uhlí.

Výroba pojiv je popsána v příkladech 1 až 3. Výroba vysoce aromatických produktů z uhlí jako výchozích smol je předmětem starší patentové přihlášky NSR P 29 35 039.8. Provádí se tak, že se uhlí s vyšším nebo nižším obsahem těžkých látek rozruší aromatizovanými zbytky z parní pyrolýzy ropných frakcí v kombinaci se směsí aromátů, pocházejících z uhlí, se střední teplotou varu nad 350 °C jakožto doplňkovým rozpouštědlem, popřípadě za přidávku dalších rozpouštědel. K úpravě požadované teploty měknutí se v dále uvedených příkladech používá filtrovaného antracenového oleje získaného při zpracování antracenu (viz H.-G. Franck, G. Collin, Steinkohlenteer, Berlin 1968, s. 57). Příklady 4 a 5 dokládají výhody pojiv vyrobených podle vynálezu.

V tabulce jsou uvedena čísla kouřivosti pojiv vyrobených podle vynálezu v porovnání s až dosud doporučovanými briketovacími prostředky na bázi uhlí. Z porovnání s tradiční smolou z černouhelného dehtu jakožto pojivem vyplývá příznivá kouřivost pojiv vyrobených podle vynálezu. Pro stanovení pevnosti v tlaku zastudena a čísel kouřivosti se vyrobí válcové briкеты o průměru 4 cm a výšce 4 cm tím způsobem, že se 94,5 dílu hmot. antracitu (o síťové analýze 0 až 0,05 mm = 3 % hmot., 0,05 až 0,2 mm = 17 % hmot., 0,2 až 0,5 mm se rovná 25 % hmot., 0,5 až 2,0 mm = 55 % hmot.) důkladně promísí s 5,5 díly hmot. pojiva a ze směsi se v razídlovém lisu při teplotě 150 °C lisují tlakem 40,7 MPa po dobu 1 sekundy briкеты uvedených rozměrů. Pevnosti tlaku zastudena se stanoví v zařízení na stanovení pevnosti v tlaku měřením síly potřebné k rozrušení briket.

Pro určení čísel kouřivosti se ukázala vhodná nefelometrická metoda. Při této metodě se opticky určuje zakalení stálého proudu vzduchu při teplotě 600 °C v sopouchu. Metoda umožňuje kvantitativní popis kouřivosti briket.

P ř í k l a d 1

Způsobem popsaným ve starší patentové přihlášce NSR P 29 35 039.8 se vyrobí směle podobný hodnotný produkt z uhlí rozrušením 30 dílů hmot. pálavého uhlí (typu Westerholt, Poruří) směsí 5 dílů hmot. smolového destilátu, 35 dílů hmot. pyrolýzního zbytku ze štěpení plynového oleje, 10 dílů hmot. smoly z černouhelného dehtu a 20 dílů hmot. smolového destilátu z tepelného zpracování smoly černouhelného dehtu za tlaku. Přitom se směs nechá reagovat 3 hodiny při reakční teplotě 370 °C a za maximálního tlaku 3,6 MPa. 15 dílů hmot. takto získané smoly se odežene jako těžká složka a 72 dílů hmot. takto tvrdé smoly o teplotě měknutí 145 °C se upraví přidáním 28 dílů hmot. filtrovaného antracenového oleje na teplotu měknutí 70 °C.

Nefelometricky zjištěné číslo kouřivosti je $1\,843 \pm 247$. Obsah síry činí 1,25 % hmot. Pevnost v tlaku zastudena je větší než 2 500 N.

P ř í k l a d 2

Postupuje se jako v příkladu 1. K rozrušení se však použije této směsi rozpouštědel: 10 dílů hmot. smolového destilátu, 20 dílů hmot. zbytkové smoly z pyrolýzy ropy (teplota měknutí 88 °C), 10 dílů hmot. pyrolýzního oleje z parního štěpení nafty. Z takto získané smoly se odežene 13 dílů hmot. snadno těkavých složek. Vzniklá tvrdá smola o teplotě měknutí 135 °C se upraví přidáním 37 dílů hmot. filtrovaného antracenového oleje na teplotu měknutí 69 °C. Nefelometricky stanovené číslo kouřivosti je $1\,615 \pm 250$. Obsah síry činí 0,99 % hmot. Pevnost v tlaku zastudena je větší než 2 500 N.

P ř í k l a d 3

Postupuje se jako v příkladech 1 a 2. Jako uhlí se použije 30 dílů hmot. pálavého uhlí (typ "Ensdorf", Sársko). Směs rozpouštědel sestává z 10 dílů hmot. smolového destilátu z tepelného zpracování smoly z černouhelného dehtu za tlaku, 30 dílů hmot. pyrolýzního oleje z parního štěpení nafty a z 10 dílů hmot. zbytku pyrolýzního oleje z parního štěpení nafty (teplota měknutí 88 °C). Odehnáním 8 dílů hmot. snadno těkavých složek se získá tvrdá smola o teplotě měknutí 132 °C. Tato tvrdá smola se přidáním 27 dílů hmot. filtrovaného antracenového oleje upraví na teplotu měknutí 72 °C.

Číslo kouřivosti je $1\,446 \pm 240$. Obsah síry činí 0,67 % hmot. Pevnost v tlaku zastudena je větší než 2 500 N.

P ř í k l a d 4

(Srovnávací příklad)

Jako briketovacího prostředku se použije smoly o teplotě měknutí 70 °C, vyrobené z filtrovaného antracenového oleje a tvrdé smoly z černouhelného dehtu postupem popsáním v DOS 2 708 495. Číslo kouřivosti je $1\,520 \pm 250$.

P ř í k l a d 5

(Srovnávací příklad)

Smola z černouhelného dehtu o teplotě měknutí 73 °C, která se připraví primární destilací černouhelného dehtu poskytuje jako briketovací pojivo číslo kouřivosti $3\,100 \pm 500$.

T a b u l k a

Číslo kouřivosti briketovacích pojiv	
Pojivo podle příkladu 1 (rozrušení uhlí)	$1\,843 \pm 247$
Pojivo podle příkladu 2 (rozrušení uhlí)	$1\,615 \pm 250$
Pojivo podle příkladu 3 (rozrušení uhlí)	$1\,446 \pm 240$
Pojivo podle příkladu 4 (DOS 2 708 495)	$1\,520 \pm 250$
Pojivo podle příkladu 5 (smola z černouhelného dehtu)	$3\,100 \pm 500$

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob výroby pojiva pro uhelné brikety a materiály obsahující uhlík z vysoce aromatického, smole podobného hodnotného produktu z uhlí, připraveného rozrušením rozdrčeného uhlí a/nebo podobných uhlíkatých surovin směsí uhlovodíků jakožto rozpouštědlem za vyšší teploty a tlaku, vyznačující se tím, že se z produktu podobného smole oddestiluje 5 až 20 % hmot. snadno těkavých podílů až vznikne produkt podobný tvrdé smole s teplotou

měknutí 120 až 200 °C podle Krämera-Sarnowa, který se upraví uhlovodíkovými frakcemi získanými z černouhelného dehtu a/nebo pyrolýzy ropy v destilačním rozmezí 220 až 450 °C, na teplotu měknutí 50 až 100 °C.

2. Způsob výroby pojiva pro uhelné brikety podle bodu 1, vyznačující se tím, že se ze smole podobného hodnotného produktu z uhlí oddestiluje 8 až 15 % hmot. snadno těkavých podílů.

3. Způsob výroby pojiva pro uhelné brikety podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že smole podobným hodnotným produktem z uhlí je produkt získaný rozrušením uhlí nebo uhlíkatých materiálů aromatickými zbytky z parní pyrolýzy ropných frakcí v kombinaci se směsí aromatů z uhlí o střední teplotě varu nad 350 °C jako komplementárním rozpouštědlem popřípadě s přísadou dalších rozpouštědel za tlaků do 5 MPa a teplot mezi 250 až 420 °C.