

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

(11) 264297

(13) B2

(21) PV 6424-87.R
(22) Přihlášeno 03 09 87
(30) Právo přednosti od 28 10 86
DE P 36 36 560.2

(51) Int. Cl. 4
C 10 C 1/00
C 10 C 1/20

(40) Zveřejněno 16 09 88
(45) Vydáno 15 07 89

(72)
Autor vynálezu

BENEKE HERBERT dr., CASTROP-RAUXEL, ALSCHER ARNOLD dr.,
ESSEN, OBERKOBUSCH RUDOLF dr., DUISBURG, PETER
SIEGFRIED prof. dr., UTENREUTH-WEIHER, JAUMANN WOLFGANG,
NURNBERG (DE)

(73)
Majitel patentu

RÜTGERSWERKE AKTIENGESELLSCHAFT, FRANKFURT/M. (DE)

(54)

Způsob odsolování kamenouhelných dehtů a smol

(57) Kamenouhelné dehty a smoly se nechají odsolit vodou a plynem obsahujícím oxid uhličitý, když je systém přítomen v nadkritickém stavu. Provádí-li se praní jedno-
stupňově, tak se odstraní chloridy téměř úplně a zinkové soli víc než z 50 %. Přitom
zůstávají v dehtech, popřípadě smolách všechny pryskyřice. Při více-
stupňovém pracovním procesu se oddělování solí může ještě zlepšit.

Vynález se týká způsobu odsolování, tj. oddělování solí, zejména chloridu sodného a amonného a sirníku zinečnatého z kamenouhelných dehtů a smol.

Chlorid amonný přítomný v surovém dehtu působí při zpracování dehtů silné korozivní škody v destilačních kolonách. Poněvadž je sůl rozpustná ve vodě, odděluje se voda obsažená v surovém dehtu mechanicky. V dehtu však ještě zůstává asi až 2 % vody (Franck/Collin: Steinkohleteer, strana 27). Dodatečným praním vodou se může obsah chloridu amonného dále snížit. Toto opatření je však příliš nákladné má-li být obsah chloridu snížen natolik, aby již nevznikala žádná chloridová koroze. Proto se chlorid obvykle váže na silnější bázi, aby se zamezilo přecházení chloridu amonného do plynné fáze. To se obvykle provádí přidáváním vodného roztoku NaOH nebo Na_2CO_3 v množství odpovídajícím obsahu chloridu v dehtu.

Vzniklé soli, jakož i všechny ostatní látky tvořící popel zůstávají při zpracování dehtů v destilačním zbytku, tedy v normální směle, tvrdé směle nebo smolném koksu.

Zejména při používání smoly jako pojidla, popřípadě koksu jako uhlíkatého materiálu při výrobě anod pro elektrolýzu hliníku, jsou kovové nečistoty mimořádně nežádoucí. Netvoří jen přídavné strusky, ale zvyšují také opal anod. To platí zejména pro sodík, který působí jako oxidační katalyzátor (Light Metals, AIME 1981, 471 — 476).

Pro odstranění nerozpustných látek tvořících popel je řada způsobů jako filtrace, odstředování a promotorně urychlené usazování, popřípadě také za použití nadkritických rozpouštědel. Všechny tyto způsoby mají společné, že nepůsobí selektivně, ale oddělují všechny nerozpustné nebo specificky těžší částice, jako například sazovité dehtové pryskyřice, které jsou v chinolinu nerozpustné. Tyto tak zvané alfa-pryskyřice jsou důležité součástí kamenouhelné dehtové smoly pro jmenované příklady použití, poněvadž rozhodujícím způsobem ovlivňují výtěžek koksu a pevnost anod.

Je proto úkol vyvinout způsob, kterým by bylo možno selektivně odstraňovat soli z menouhelné dehty nebo smoly perou vodou

Úkol se podle vynálezu řeší tím, že se kamenouhelné dehty nebo smoly perou vodou a plynem obsahujícím oxid uhličitý, popřípadě za přídavku rozpouštědla nebo/a nosného prostředku, v tlakové nádrži při teplotě a tlaku blízko kritického bodu použí-

tého plynu a dekantuje se, přičemž kapalně nebo rozpuštěné přítomné dehty nebo smoly a voda se odděleně odtahují a pak se uvolní.

Přídavkem rozpouštědla se může teplota pracovního procesu a viskozita, zejména u vyscetetavitelných smol, snížit. U dehtů a normálních smol to není potřebné, poněvadž se nadkritický oxid uhličitý dobře rozpouští nejen ve vodě, ale i v dehtu, popřípadě směle. Přídavné nosné prostředky dávají možnost ovlivňovat také hustotu fází.

Překvapivě se ukázalo, že zinek přítomný v dehtu jako nerozpustný sirník zinečnatý se ze značné části rozpouští ve vodné fázi, po uvolnění vypadne a může se odfiltrat. Tak je možné prací vodu zbavenou zinkové soli vést cirkulačně a obsah chloridu sodného, popřípadě amonného tak dálece obohacovat, jak je to z technických důvodů možné. Pak se prací voda musí alespoň částečně zpracovat nebo vyměnit.

Během pracovního procesu je plyn obsahující systém smola nebo dehet, voda a CO_2 v nadkritickém stavu. Používají-li se navíc nosné látky nebo rozpouštědla, tak se mohou od smoly oddělit postupným uvolňováním a znovu použít. Jako rozpouštědla přicházejí v úvahu všechna známá rozpouštědla smoly, tedy čisté aromáty, jako například toluen, nebo aromatické oleje, jako například prací olej, nebo také dehtové báze jako pyridin a chinolin, které se částečně mohou používat jako nosné prostředky. Plyny obsahujícími oxid uhličitý jsou vedle čistého oxidu uhličitého také směsi obsahující uhlovodíky, především s 1 až 6 atomy uhlíku, jako například propan, butan nebo zkapalněný plyn.

Vynález se blíže vysvětluje následujícími příklady.

Příklad 1

Do míchacího autoklávu se dá 400 g kamenouhelné dehtové smoly o teplotě měknutí 70°C a s obsahem popele 2600 ppm a 500 g vody, autokláv se uzavře a vyhřeje na 150°C . Během natlakování plynu CO_2 se začne s promícháváním obou fází. Až do ukončení pokusu po 3 hodinách se tlak CO_2 udržuje na 10 MPa.

Fáze se vypustí.

Vzorky vsazené smoly a prané smoly se zpopelní podle DIN 51719 a zkouší se na ZnO a NaCl . Výsledky jsou uvedena v tabulce 1.

T a b u l k a 1

	Popel celkem	ZnO	NaCl
Vsazená smola	2 600 ppm	1 095 ppm	455 ppm
Praná smola	1 100 ppm	137 ppm	26 ppm
Pokles	57,7 %	87,5 %	94,3 %

Příklad 2

Do autoklávu se dá 400 g kamenouhelného dehtu s obsahem 653 ppm zinku a 1 652 ppm chloru (podle DIN 51577) a 400 g vody, zahřeje se na 80 °C a natlakováním CO₂ se uvede na tlak 10 MPa.

Intenzívně se míchá 4 hodiny, pak se stáním obě fáze opět oddělí. Určí se obsah popele a zinku a chlor v dehtu. Výsledky jsou uvedené v tabulce 2.

T a b u l k a 2

	Popel celkem	ZnO	Cl
Vsazený dehet	3 100 ppm	813 ppm	1 652 ppm
Praný dehet	900 ppm	336 ppm	42 ppm
Pokles	71 %	95 %	97,5 %

Jak ukazují analýzy, již jednostupňovým praním se odstraní téměř veškerý chor, popřípadě chloridy. Obsah zinku a jiných popel tvořících látek se může ještě dále snížit vícestupňovým praním s intenzívnějším promícháváním. Přitom je výhodné vést vodu pro-

tiproudě a nerozpustné soli vznikající při uvolňování odfiltrovat.

Rozhodující výhodou tohoto selektivního způsobu je třeba vidět v tom, že podíl pryskyřice v dehtech a smolách zůstává nezměněn.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob odsolování kamenouhelných dehtů a smol, vyznačený tím, že se kamenouhelné dehty nebo smoly perou vodou a plynem obsahujícím oxid uhličitý, popřípadě za přídavku rozpouštěcího nebo/a nosného prostředku, v tlakové nádrži při teplotě a tlaku v blízkosti kritického bodu použitého plynu a dekantuje se, přičemž přítomné kapalné nebo rozpuštěné dehty nebo smoly a voda se odděleně odtáhnou a pak se uvolní.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se jako plyn použije oxid uhličitý.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se jako plyn použije směs oxidu uhliči-

tého a uhlovodíků s obsahem 1 až 6 atomů uhlíku.

4. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačený tím, že plyn obsahující CO₂, v systému smola nebo dehet, je během pracovního procesu v nadkritickém stavu.

5. Způsob podle bodů 1 až 4, vyznačený tím, že se prací voda po uvolnění filtruje a cirkuluje.

6. Způsob podle bodů 1 až 5, vyznačený tím, že se z dehtů nebo smol po praní získávají zpět rozpouštěcí a nosný prostředek postupným uvolňováním.

7. Způsob podle bodů 1 až 6, vyznačený tím, že se provádí ve více stupních.