



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 03.04.78 (P. 205784)

Pierwszeństwo: 04.04.77 Stany
Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 12.03.79

Opis patentowy opublikowano: 30.12.1981



Int. Cl.² C10G 1/04

Twórcy wynalazku: Norman L. Carr, Edgar L. Mc Ginnis

Uprawniony z patentu: Gulf Research & Development Company,
Pittsburg (Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób wydzielania substancji stałych z ekstratów węglowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wydzielania substancji stałych z ekstratów węglowych, a zwłaszcza popiołu z ciekłych produktów upłynniania węgla.

Obecnie opracowuje się szereg procesów rozpuszczalnikowych mających na celu wytwarzanie z węgla węglowodorów ciekłych i stałych. Jeden z takich procesów znany jest jako sposób rozpuszczalnikowej rafinacji węgla (solvent refined coal — SRC). Proces ten opisano w licznych patentach, w tej liczbie również w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych AP nr 3 892 654.

Sposób SRC jest procesem rozpuszczalnikowym, mającym na celu wytwarzanie z węgla pozbawionych popiołu stałych i ciekłych paliw węglowodorowych. W procesie tym z rozdrobnionego surowego węgla wytwarza się zawiesinę w rozpuszczalniku zawierającym związki hydroaromatyczne, przerabiając go w obecności wodoru lub tlenu węgla i wody w pierwszej strefie reakcji, w warunkach podwyższonej temperatury i ciśnienia. Następuje tu wyługowanie paliwa węglowodorowego z minerałów węglowych, w wyniku przeniesienia wodoru z hydroaromatycznych związków rozpuszczalnika do materiału węglowodorowego zawartego w węglu. Rozpuszczalnik ten poddaje się następnie działaniu wodoru lub tlenu węgla i wody w drugiej strefie celem uzupełnienia strat wodoru z rozpuszczalnika w strefie pierwszej.

2

Tak wzbogacony w wodór rozpuszczalnik zawraca się.

5 Uzyskane z rozpuszczania cieczy zawierają zawiesiny stałych cząstek popiołu lub też popiołu i nierozpuszczonych węglowodorów. Zawieszone cząstki mają bardzo małe rozmiary, niektóre z nich poniżej mikrona, dlatego też trudno je usunąć z cieczy powstającej w wyniku ekstrakcji węgla. Chociaż podejmowano szereg prób aglomeracji tych cząstek w celu zwiększenia szybkości ich oddzielania, to jednak żadna z obecnie znanych metod usuwania ciał stałych z produktów ekstrakcji węgla nie zdała egzaminu.

15 Celem przedstawionego wynalazku jest obróbka ciekłego produktu z procesu rozpuszczania węgla, na przykład sposobem rozpuszczalnikowej rafinacji węgla (SRC), zawierającego zawieszone lub zdyspergowane ciała stałe, zawierające popiół za pomocą dodawania substancji powodujących aglomerację lub inne zjawiska umożliwiające następne usunięcie cząstek ciał stałych z ekstratu węglowego z większą szybkością niż było to dotąd możliwe. Do produktów ekstrakcji węgla poddanych takiej obróbce w celu oddzielenia ciał stałych od cieczy stosować można dowolne znane metody rozdzielania, w tej liczbie filtrację, sedymentację, oddzielanie w hydrocyklonach lub wirowanie. Jeśli stosuje się sedymentację, to ekstrakty węglowe poddane obróbce sposobem według

wynalazku pozbawia się zawartych w nich ciał stałych bez żadnej dalszej operacji. Jednak z uwagi na dużą szybkość usuwania ciał stałych jaką zapewnia filtrowanie, niniejszy wynalazek zilustrowano na przykładach, w których stosowano do oddzielania ciał stałych metodę filtracji.

Stwierdzono, że mieszanina alkoholu i ekstraktów węglowych wraz z zawieszonymi w nich lub zdyspergowanymi cząstkami stałymi, zawierającymi popiół lub popiół i nierozpuszczone węglowodory, łatwiej poddaje się usuwaniu ciał stałych niż ekstrakt węglowy nie zawierający alkoholu. Efektywne działanie tego typu wykazują alkohole pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowe. Stosować tu można alkohole alifatyczne zawierające 2–10 atomów węgla. Dłuższe łańcuchy alifatyczne mogą okazać się równie efektywne, to jednak alkohole takie są droższe i niepotrzebnie zwiększają koszty takiej obróbki. Szczególnie efektywnymi alkoholami są alkohol izopropylowy oraz pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowy butanol. Zastosować można jeden lub większą liczbę alkoholi w mieszaninie. Alkohol może występować w ekstrakcie węglowym w ilości od około 0,05 do 15% wagowych. Stężenia alkoholu w granicach od 0,1 do 10% wagowych lub od 0,5 bądź 1,0 do 0% wagowych okazują się efektywne.

Stosowany w procesie alkohol nie stanowi istotnego donoru wodoru ani nie pełni funkcji rozpuszczającej. Na przykład, jeśli korzystnym alkoholem w sposobie według wynalazku jest butanol, to nie jest on efektywnym składnikiem w procesie rozpuszczania węgla. W omawianym procesie alkohol wprowadza się do procesu ekstrakcji węgla po zakończeniu etapu ługowania, to jest po rozpuszczeniu co najmniej około 85 lub 90% wagowych węgla. Nie ma potrzeby dodawania alkoholu do procesu przed zakończeniem etapu rozpuszczania węgla i uwodornienia rozpuszczalnika. Ponadto alkohol w omawianym procesie nie powoduje istotnego zwiększenia stosunku wodoru do węgla w ekstrakcie węglowym. Dlatego też większość alkoholu nie zostaje zużyta w omawianym procesie, ani nie ulega istotnej przemianie w inne materiały, takie jak ketony, na skutek przenoszenia wodoru.

Aby zapobiec działaniu alkoholu jako donora wodoru, ekstrakt węglowy do którego dodaje się alkohol, zawiera znaczne ilości wcześniej dodanych i innych donorów wodoru, jak na przykład co najmniej 2, 3 lub 5% wagowych substancji hydroaromatycznych, takich jak tetralen i jego homologi. Obecność substancji hydroaromatycznych zapobiega przemianie alkoholu tak iż większość alkoholu można zawrócić bez poddawania działaniu wodoru.

Ponieważ celem wprowadzenia alkoholu jest jego specyficzne działanie w usuwaniu ciał stałych, nie ma potrzeby wstępnego usuwania ciał stałych z węgla i alkohol można dodać do ekstraktu węglowego zawierającego zwykle co najmniej 3 do 4% wagowych popiołu. Alkohol nie wymaga żadnych innych dodatków dla spełnienia właściwej funkcji, tak jak na przykład zasada, którą

dodaje się do układu w celu uzyskania działania jako donor wodoru. Ponadto, funkcyjne grupy alkoholowe w omawianym sposobie według wynalazku występują w fazie ciekłej i dlatego też alkohole można stosować do oddzielania ciał stałych od cieczy w temperaturach poniżej ich temperatur krytycznych.

Temperatura ekstraktu węglowego przed dodaniem alkoholu powinna być podwyższona i zawierać się w granicach od około 38 do 371°C, korzystnie od 66 do 316°C, a najkorzystniej od około 204 do 288°C. Po dodaniu alkoholu mieszaninę węglową należy poddać mieszaniną celem utworzenia zhomogenizowanej kompozycji w fazie ciekłej. Po dodaniu alkoholu, a przed operacją usuwania ciał stałych, roztwór węglowy może być pozostawiony bez mieszania w temperaturze w jakiej dokonano mieszania na okres od około 30 sekund do 3 godzin, korzystnie od 1 minuty do 1 godziny, a najkorzystniej od 2 lub 5 minut do 30 minut.

Stwierdzono również, zgodnie z niniejszym wynalazkiem, że dodatkową korzyść można uzyskać, dodając alkohol zmieszany z olejem lekkim. Olejem lekkim może być zasadniczo pozbawiona popiołu lekka frakcja produktów ekstrakcji węgla, z której ciała stałe usunięto na drodze filtracji lub innym sposobem, przy czym może to być frakcja oleju lekkiego uzyskana w procesie, której zakres temperatury wrzenia obejmuje alkohol. Mieszaninę tę można odzyskać z procesu w postaci pojedynczej frakcji lub też odzyskiwanie oleju lekkiego i alkoholu można prowadzić oddzielnie, a następnie składniki te można mieszać w pożądanym stosunku. Mieszanina alkoholu i zasadniczo pozbawionej ciał stałych frakcji lekkiego oleju pochodzącego z ekstrakcji węgla jest elementem całkowicie oryginalnym.

Wykazano poniżej, że mieszanina alkoholu i oleju ma znacznie korzystniejszy wpływ na oddzielenie ciał stałych od ciekłych produktów upłynnienia węgla niż sam alkohol. O ile dodatni wpływ dodatku alkoholu jako takiego obniża się przy wzroście jego ilości ponad pewną krytyczną wartość, to obecnie stwierdzono, że można stosować większe ilości alkoholu używając mieszaniny alkoholu z olejem. Odkrycie to ma znaczenie ekonomiczne, ponieważ może pozwolić uniknąć wydatków związanych z oddestylowaniem całości lub części alkoholu z oleju wytwarzanego w procesie przed jego zawracaniem. Ponadto z uwagi na zawracanie alkoholu koszty operacyjne wzrastają jedynie nieznacznie przy zastosowaniu zwiększonej ilości alkoholu.

Wykazano poniżej, że występujący w ciekłych produktach ekstrakcji węgla fenol ma ujemny wpływ na oddzielanie ciał stałych, działając jako środek dyspensujący. Celem uniknięcia zawracania fenolu, frakcja oleju lekkiego powinna wrzeć poniżej temperatury wrzenia fenolu, która wynosi 181°C. Na przykład, można stosować frakcję ciekłych produktów ekstrakcji węgla o temperaturze wrzenia nie przekraczającej 169°C. Zakres wrzenia frakcji ciekłych produktów ekstrakcji wę-

gła nie musi pokrywać się z zakresem wrzenia zawracanego rozpuszczalnika procesowego. To górne ograniczenie temperatury nie ma zastosowania, jeśli lekki olej nie jest produktem ekstrakcji węgla i nie zawiera więc fenoli. Na przykład jeśli olej lekki jest frakcją ropy naftowej wówczas stosować można lekkie, średnie lub ciężkie frakcje benzyny ciężkiej o temperaturze wrzenia nie przekraczającej 260°C.

Ilość alkoholu występująca we frakcji oleju lekkiego może zawierać się w granicach od około 1 do 75% wagowych, korzystnie od około 10 do 25% wagowych. Ilość mieszaniny alkoholu i lekkiego oleju zasadniczo wolnego od ciał stałych, które dodaje się do ciekłych produktów ekstrakcji węgla zawierających ciała stałe, może wynosić od około 1 do 50% wagowych, korzystnie od około 1 do 15% wagowych, a najkorzystniej od około 2 do 5% wagowych.

W jednym z wariantów wykonania niniejszego wynalazku alkohol dodaje się do gorącej, nie przesączonej zawiesiny pochodzącej z procesu rozpuszczania węgla i całość miesza się oraz poddaje sezonowaniu. Następnie mieszaninę przepuszcza się przez przegrodę filtracyjną, na której wytworzono uprzednio warstwę wstępną z ziemi okrzemkowej. Przesącz zawierający alkohol poddaje się następnie frakcjonowaniu celem odzyskania niżej wrzącej frakcji zawierającej co najmniej część alkoholu. Frakcję tę zawraca się i miesza z produktem kierowanym do filtra wraz z ewentualnie dodaną uzupełniającą ilością alkoholu.

Celem zilustrowania niniejszego wynalazku przeprowadzono doświadczenie filtracyjne i uzyskane wyniki zinterpretowano zgodnie ze znanym modelem matematycznym operacji filtracji:

$$\frac{T}{W} = kW + C$$

gdzie:

T — czas filtracji (w min.)

W — ciężar zebranego filtratu w czasie T (w gramach)

k — współczynnik oporów placka filtracyjnego (min/g²)

C — współczynnik oporów warstewki wstępnej (min/g)

oraz

$$\frac{T}{W} = (\text{prędkość})^{-1}$$

W przytoczonych niżej doświadczeniach nad filtracją ilość uzyskanego filtratu automatycznie rejestrowano w funkcji czasu T. W i T stanowią podstawowe dane uzyskiwane w doświadczeniach. Chociaż mierzono również poniższe parametry to jednak celem uzyskania porównywalnych wyników utrzymywano je na stałych wartościach, a mianowicie temperaturę, spadek ciśnienia na filtrze, charakter warstewki wstępnej i sposób jej nanoszenia, grubość warstewki wstępnej oraz powierzchnię filtracji.

Uzyskane wyniki, w postaci wartości W i T

przetwarzano zgodnie z podanym wyżej modelem matematycznym, co przedstawiono na załączonym rysunku. Rysunek ten sporządzono w oparciu o przykład VIII i przedstawiono na nim cztery krzywe, z których każda reprezentuje oddzielne doświadczenie nad filtracją. Na osi poziomej odłożono wartości W, zaś na osi pionowej wartości T/W, co stanowi odwrotność szybkości filtracji. Nachylenie każdej z krzywych stanowi wartość k, zaś odcinek na osi pionowej reprezentuje wartość C.

Z analizy przedstawionych wykresów wynika, że parametr C jest zasadniczo charakterystyczny dla warstewki wstępnej, ponieważ stanowi on odwrotność szybkości filtracji na początku doświadczenia, zanim na przegrodzie wytworzy się jakakolwiek znacząca ilość placka filtracyjnego. Z drugiej strony nachylenie k jest charakterystycznym parametrem placka filtracyjnego, który wytwarza się na warstewce wstępnej w czasie filtracji i dlatego też jest on charakterystyczny dla samej filtracji, niezależnie od warstewki wstępnej.

Względnie niskie nachylenie (mała wartość k) oznacza korzystnie mały opór placka filtracyjnego w czasie filtracji. Inaczej mówiąc, zmniejszenie wartości k oznacza wzrost szybkości filtracji. Z obserwacji wykresów wynika, że górna krzywa ma największe nachylenie (największa wartość k), podczas gdy najniższa krzywa charakteryzuje się najmniejszym nachyleniem (najmniejsza wartość k). Z wykresu również wynika, że po 1 minucie czasu filtracji w doświadczeniu odpowiadającym górnej krzywej wytwarza się mniejszą ilość filtratu, niż w przypadku krzywej dolnej. Inaczej mówiąc, chociaż każda krzywa wykazuje mniejszą szybkość filtracji (wyższą szybkość⁻¹) przy końcu okresu filtracji niż na początku doświadczenia, to jednak mniejsze nachylenie krzywej wskazuje, że szybkość filtracji nie spada zbyt w czasie jednego doświadczenia.

Zauważyć należy, że każde doświadczenie filtracyjne prowadzono bez przemywania rozpuszczalnikiem placka filtracyjnego. Ponieważ przemywanie rozpuszczalnikiem zmienia charakter placka filtracyjnego, zmienia więc ono również wartość k. Wiele filtrów przemysłowych jest typu obrotowego o działaniu ciągłym, gdzie cykl filtracyjny trwa nie więcej niż około minutę, przy czym następuje po nim cykl przemywania, w którym rozpuszczalnik myjący natryskuje się na placki filtracyjne celem wymycia zaabsorbowanego ciekłego produktu upłynniania węgla. Dlatego też wszystkie zestawione w tablicach szybkości filtracji w omawianych doświadczeniach reprezentują operację filtracji w pierwszej minucie jej trwania.

W omawianych badaniach filtracyjnych w podanych niżej przykładach na sito o oczkach 90 mesh, umieszczonych w elemencie filtracyjnym, nakładano warstwę wstępną z ziemi okrzemkowej o grubości 1,27 cm. Element filtracyjny miał średnicę wewnętrzną 1,9 cm i wysokość 3,5 cm, co dawało powierzchnię filtracyjną 2,84 cm². Sito umocowane było na mocnej siatce celem unik-

niecia odkształceń. Nakładanie warstewki wstępnej wykonano filtrując 5 procentową wagowo zawiesinę ziemi okrzemkowej, rozrobionej w lekkim oleju, pod działaniem azotu o ciśnieniu 2,8 Kg/cm². Nakładanie warstewki wstępnej wykonywano w temperaturze zbliżonej do temperatury prowadzonej później filtracji.

Otrzymane porowate złoże materiału stanowiącego warstewkę wstępną ważyło około 1,2 g. Po nałożeniu warstewki wstępnej przedmuchiwano ją azotem o ciśnieniu około 0,35 Kg/cm² w ciągu 1—2 sekund celem usunięcia oleju lekkiego. Olej lekki wpływał do pojemnika umieszczonego na wadze automatycznej. Olej lekki ważono celem upewnienia się, że nałożono żadaną ilość warstewki wstępnej. Po wykonaniu tej operacji olej lekki usuwano z pojemnika.

Następnie podłączono wagę do urządzenia rejestrującego, celem uzyskania w prowadzonej następnie filtracji ciągłego (w odstępach 5 sekundowych) drukowanego zapisu ilości zbieranego filtratu jako funkcji czasu.

750 gramową próbkę nie filtrowanego oleju bez jakichkolwiek dodatków wprowadzono do oddzielnego autoklawu, który służył jako zbiornik naporowy. Nie filtrowany olej utrzymywano w temperaturze 38—54°C i stale mieszano. Mieszanie wykonywano przy użyciu dwóch 5 centymetrowych mieszadeł turbinowych z szybkością 2000 obrotów na minutę. Filtrację rozpoczynano przez podłączenie do autoklawu ustalonego ciśnienia azotu 2,8—5,6 Kg/cm². Nie filtrowany olej przepływał z autoklawu przez podgrzewacz, w którym czas przebywania kontrolowano przy użyciu zaworów i temperaturę mierzono termoelementami umieszczonymi na wlocie i wylocie, tak iż nie filtrowany olej wprowadzany do filtra miał stałą temperaturę.

Nie filtrowany olej z podgrzewacza przepływał do filtra, gdzie tworzył się placek filtracyjny i skąd otrzymywano filtrat. Do elementu filtracyjnego i podgrzewacza filtra również podłączone były termoelementy. Jak wspomniano wyżej, ilość uzyskiwanego filtratu ważono automatycznie i zapisywano w odstępach 5 sekundowych. Filtrat zbierano do czystego pojemnika.

Doświadczenia porównawcze, mające na celu określenie wpływu dodatków, przeprowadzano przy użyciu tej samej ilości nie filtrowanego oleju, dla której zebrano już dane filtracyjne. Najpierw z układu połączeń rurowych i filtratu usuwano nie filtrowany olej za pomocą azotu o ciśnieniu około 7 Kg/cm². Substancje stanowiące dodatki doprowadzono do autoklawu zawierającego nie filtrowany olej. W filtrze umieszczano nowy element filtracyjny, na który nakładano warstewkę wstępną w sposób opisany wyżej i badanie z udziałem dodatków do oleju nie filtrowanego prowadzono w ten sam sposób, jak opisano wyżej dla samego oleju filtrowanego. Po każdej filtracji pozostałość na warstewce wstępnej przepłukiwano azotem i przemywano odpowiednią cieczą, celem usunięcia oleju i dodawanej kompozycji.

Poniżej podano wyniki analizy typowego nie

filtrowanego produktu ekstrakcji węgla metodą SRC, stosowanego w badaniu w dalszych przykładach. Olej lekki oddestylowano od oleju stanowiącego surowiec wprowadzany do filtra w operacji polegającej na obniżaniu ciśnienia, olej ten stosowano do wytwarzania mieszaniny z alkoholem, jeśli to było pożądane. Wprowadzany do filtra surowy olej nie był poddawany żadnemu usuwaniu ciała stałego przed skierowaniem do filtracji.

Ciężar właściwy w temp. 15,6°C — 1,15
Lepkość kinematyczna w temp. 98,9°C — 24,1 cSt
Gęstość w temp. 15,6°C — 1,092
Zawartość popiołu — 4,49% wag.
Przebieg destylacji (wg ASTM D 1160)

% Temp. °C przy 1. atm

5	270
10	285
20	297
30	317
40	341
50	368
60	409
70	487

71 — odpędzenie wszystkich destylujących substancji nastąpiło w temp. 496°C.

W opisanych niżej badaniach stosowano olej lekki o następującej charakterystyce:

Ciężar właściwy w temp. 15,6°C — 0,830
Gęstość w temp. 15,6°C — 0,829
Lepkość kinematyczna w temp. 37,8°C — 0,868 cSt
Przebieg destylacji przy 763 mmHg (wg ASTM D-86)

%	Temp. °C
5	72
95	228
koniec	256

Przykład I. Przeprowadzono szereg doświadczeń filtracyjnych celem zilustrowania wpływu dodatku różnych alkoholi i fenolu do ciekłych produktów ekstrakcji węgla na proces ich filtracji. Doświadczenia te wykonano w temperaturze 260°C przy różnicy ciśnień na filtrze 2,8 Kg/cm². W tabeli 1 podano wyniki doświadczeń.

Tabela 1

Dodatek	lk (min/g ²)	C (min/g)	szybkość (g/min)
—	0,0256	0,22	3,2
alkohol n-propylowy, 2% wag.	0,0245	0,12	4,5
alkohol izobutyłowy, 2% wag.	0,0164	0,13	5,0
III-rzęd.alkohol butylowy, 2% wag.	0,0236	0,05	5,6
alkohol izoamylowy, 2% wag.	0,0226	0,28	3,1
fenol, 2% wag.	0,0278		

Przy analizie powyższych danych pamiętać należy, że współczynnik oporów filtracji k , jest najlepszym wskaźnikiem wpływu dodatków na operację filtracji, ponieważ z parametru tego wyłączone wszelkie efekty związane z układem filtracyjnym oraz z warstewką wstępną. Z drugiej strony, wartość C jest wskaźnikiem wpływu układu filtracyjnego oraz warstewki wstępnej, niezależnym od dodatków alkoholu lub fenolu.

Powyższe dane wskazują, że współczynnik oporów filtracji k , zmniejsza się w różnym stopniu zależnie od użycia badanych alkoholi, przy czym największe zmniejszenie wartości k następuje w przypadku zastosowania drugorzędowego butanolu. Przeciwnie działanie, wzrost współczynnika oporów filtracji wykazuje fenol, co sugeruje, że działa on raczej jako środek dyspergujący niż środek aglomerujący. Dlatego też obecność fenolu ma ujemny wpływ na filtrację ciekłych produktów upłynniania węgla. Ponieważ fenol i krezole występują w ciekłych produktach ekstrakcji węgla i ponieważ fenol wrze w temperaturze około 181°C , dlatego też korzystnie jest prowadzić operację filtrowania w sposób pozwalający na uniknięcie zawracania do filtra jakichkolwiek frakcji oleju obejmującej taką temperaturę.

Na przykład można zawracać ciekłe produkty ekstrakcji węgla wrzące w temperaturze nie wyższej niż około 177 lub 179°C . Ponieważ względy ekonomiczne nakazują zawracanie jakiegokolwiek dodatku, celem utrzymania kosztów dodatku poniżej oszczędności uzyskanej na kosztach filtracji przy jego użyciu, dlatego też stosowany dodatek korzystnie ma temperaturę wrzenia niższą niż temperatura wrzenia fenolu, tak że frakcję oleju z filtratu zawierającą ten dodatek, lecz wolną od fenolu, można w mało kosztowny sposób zawrócić do strumienia wprowadzanego do filtra.

Przykład II. Przeprowadzono dodatkowe badania filtracji w temperaturze 210°C przy ciśnieniu filtracji $5,6 \text{ Kg/cm}^2$, celem zilustrowania wpływu dodatku alkoholu metylowego i alkoholu etylowego na przebieg filtracji ciekłych produktów ekstrakcji węgla. Wyniki tych doświadczeń przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2

Dodatek (2% wag.)	k (min/g ²)	C (min/g)	Szybkość (g/min)
—	0,0254	0,07	5,0
alkohol metylowy	0,0341	0,07	4,5
—	0,0376	0,06	4,4
alkohol etylowy	0,0319	0,10	4,6

Z powyższych danych wynika, że alkohol metylowy wywiera wpływ ujemny na współczynnik oporów filtracji k , zaś alkohol etylowy ma niewielki wpływ dodatni.

Przykład III. Przeprowadzono badania nad wpływem kwasów organicznych, aldehydów i ketonów na przebieg filtracji ciekłych produktów

ekstrakcji węgla. Wyniki tych badań przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3

Filtracja w temp. 260°C przy ciśnieniu $5,6 \text{ Kg/cm}^2$			
Dodatek (2% wag.)	k (min/g ²)	C (min/g)	Szybkość (g/min)
—	0,0247	0,20	3,5
aldehid masłowy	0,0258	0,18	3,5
—	0,0263	0,32	2,5
kwas octowy	0,0245	0,35	2,5
—	0,0239	0,26	3,0
aceton	0,0372	0,023	2,9
Filtracja w temp. 210°C przy ciśnieniu $5,6 \text{ Kg/cm}^2$			
Dodatek (2% wag.)	k (min/g ²)	C (min/g)	Szybkość (g/min)
—	0,0235	0,15	4,1
keton metylowo-etylowy	0,0256	0,17	3,9

Jak wynika z przedstawionych danych, aldehid masłowy, keton metylowo-etylowy i kwas octowy nie wykazują istotnego wpływu na wielkość współczynnika oporów filtracji k . Aceton wykazuje niewielki wpływ ujemny. Użycie kwasów w warunkach przemysłowych nie jest wskazane z uwagi na ich własności korozyjne.

Przykład IV. Przeprowadzono badania mające na celu określenie wpływu dodatku izopropanolu na filtrację ciekłych produktów ekstrakcji węgla. Doświadczenia wykonano w temperaturze 260°C i przy ciśnieniu $2,8 \text{ Kg/cm}^2$. Wyniki doświadczeń przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4

Dodatek i jego stężenie, % wag.	k (min/g ²)	Szybkość (g/min)
—	0,0192	5,6
izopropanol, 1% wag.	0,0119	7,3
zopropanol, 2% wag.	0,0065	8,6
izopropanol, 2,7% wag.	0,0086	9,2

Powyższe dane wskazują na wyraźne zmniejszenie się wartości współczynnika oporów filtracji przy wzroście ilości izopropanolu od 0 do 1 i 2% wag. Korzyść z użycia izopropanolu w ilości 2,7% wag. jest mniejsza niż dla 2% wag., co wskazuje na obniżenie korzystnego wpływu dodatku przy przekroczeniu jego pewnej krytycznej zawartości.

Przykład V. Stosując jako dodatek butanol, przeprowadzono badania mające na celu określenie wpływu czasu sezonowania produktu kierowanego do filtra i zawierającego dodatek przed

wykonaniem filtracji. Materiał ten utrzymywano w stałej temperaturze 49°C. Wyniki tych badań przedstawiono w tabeli 5. Badania filtracji prowadzono w temperaturze 260°C, przy ciśnieniu 5,6 Kg/cm², włączając w to czas 2 minut sezonowania surowca w temperaturze 260°C.

Tabela 5

Dodatek i jego stężenie (% wag.)	k (min/g ²)	C (min/g)	Szybkość (g/min)	Uptyw czasu od wprowadzenia dodatku do rozpoczęcia filtracji w temp. 49°C /min
—	0,0534	0,06	3,8	—
izobutanol, 2%	0,0309	0,29	2,8	1
izobutanol, 2%	0,0301	0,12	4,1	40
izobutanol, 2%	0,0309	0,29	2,8	80
III-rzęd.butanol, 2%	0,0236	0,05	5,6	5
III-rzęd.butanol, 2%	0,0247	0,15	4,1	45

Powyższe dane wskazują, że czas sezonowania wpływający od wprowadzenia izobutanolu do surowca kierowanego do filtra do rozpoczęcia filtracji ma wpływ na wielkość współczynnika oporów filtracji k. W ciągu 80 min. sezonowania materiału zawierającego 2% wag. izobutanolu, wpływ dodatku przechodzi przez maksimum, a następnie się zmniejsza, gdyż obserwowany dodatni wpływ dodatku jest większy po 40 min. niż po 1 lub 80 min. Podobne zjawisko można zaobserwować w przypadku III-rzęd. butanolu.

Przykład VI. Przeprowadzono doświadczenia ilustrujące wpływ mieszaniny lekkiej frakcji oleju z procesu wrzącej poniżej 256°C oraz izopropanolu na wartość współczynnika oporów filtracji k. Doświadczenia wykonano w temperaturze 260°C i przy ciśnieniu filtracji 2,8 Kg/cm². Wyniki doświadczeń przedstawiono w tabeli 6.

Porównanie powyższych danych z danymi przykładu IV wskazuje, że uzyskuje się wyraźny dodatni wpływ na opory filtracji przy zastosowaniu kombinacji oleju lekkiego i izopropanolu. W przykładzie IV wykazano, że poprawa uzyskiwana przy zastosowaniu 2% izopropanolu zmniejsza się przy wzroście ilości izopropanolu od 2 do 2,7%.

Natomiast dane z omawianego przykładu wskazują, że zastosowanie 5,6% izopropanolu powoduje obniżenie oporów filtracji w porównaniu z użyciem 2% izopropanolu, o ile izopropanol występuje łącznie z olejem stanowiącym frakcję produktu. Ponadto, dane z niniejszego przykładu wskazują, że korzyść uzyskiwana z użycia 2%

Tabela 6

Dodatek i jego stężenie (% wag.)	k (min/g ²)	Szybkość (g/min)
—	0,0464	2,4
izopropanol, 2%	0,0210	4,1
olej lekki, 5%	0,0198	4,0
olej lekki, 5%+		
izopropanol, 2%	0,0182	4,1
olej lekki, 9,4%	0,0046	6,3
olej lekki, 9,4%+		
izopropanol 5,6%	0,0011	6,4

izopropanolu zwiększa się, jeżeli izopropanol występuje w kombinacji z olejem lekkim. Dlatego też zastosowanie mieszaniny lekkiej frakcji oleju stanowiącego produkt z izopropanolem nie tylko pozwala na zwiększenie dodatniego wpływu w porównaniu z użyciem samego izopropanolu, lecz również pozwala na zastosowanie znacznie większych ilości izopropanolu z odpowiednio lepszymi wynikami.

Korzystny łączny wpływ oleju lekkiego i izopropanolu, zilustrowany danymi z omawianego przykładu, można w ekonomiczny sposób wykorzystać w praktyce przez zawracanie surowej frakcji oleju lekkiego oddestylowanego z filtratu, której zakres wrzenia obejmuje również temperaturę wrzenia dodawanego alkoholu. W ten sposób unika się wydatków związanych z oddzieleniem całej ilości lub części izopropanolu z zawierającego go filtratu. Nie wyklucza to oczywiście możliwości niezależnego odzyskiwania alkoholu i oleju lekkiego i późniejszego ich mieszania w pożądanym stosunku.

Istotną zaletą niniejszego wynalazku jest fakt możliwości uzyskania lepszych efektów przez zastosowanie większych ilości alkoholu, zaś przy zastosowaniu zawrotu zwiększona ilość alkoholu w niewielkim stopniu wpływa na zwiększenie kosztów prowadzenia procesu.

Przykład VII. Przeprowadzono szereg doświadczeń przy użyciu izopropanolu celem zilustrowania wpływu czasu sezonowania po dodaniu izopropanolu do ciekłego produktu upłynniania węgla przed jego filtracją. Doświadczenia wykonano w temperaturze 260°C przy różnicy ciśnień 5,6 Kg/cm². Wyniki tych doświadczeń zestawiono w tabeli 7.

Powyższe dane wskazują na korzystne zwiększenie wpływu dodatku na współczynnik oporów filtracji k, wynikające z przedłużonego sezonowania w okresie pomiędzy momentem dodania izopropanolu i rozpoczęciem filtracji. Dane te sugerują występowanie oddziaływań pomiędzy alkoholem i substancjami zawartymi w ciekłym produkcie upłynniania węgla.

Przykład VIII. Przeprowadzono cztery doświadczenia filtracyjne celem dalszego zilustrowania wpływu czasu jakiego upływa pomiędzy wpro-

Tabela 7

Dodatek i jego stężenie (% wag.)	Ik (min/g ²)	Szybkość (g/min)	Uptyw czasu od wprowadzenia dodatku do rozpoczęcia filtracji w temp. 260°C, min
—	0,0284	3,7	—
izopropanol, 2%	0,0191	5,4	3
izopropanol, 2%	0,0144	7,0	6
izopropanol, 2%	0,0139	7,1	9
—	0,0464	2,4	—
izopropanol, 2%	0,0209	3,4	35

wadzeniem izopropanolu do ciekłego produktu ekstrakcji węgla i momentem rozpoczęcia operacji filtrowania. W jednym z doświadczeń izopropanolu nie dodawano. Ciekły produkt ekstrakcji węgla w trzech pozostałych doświadczeniach zawierał 2% wagowych izopropanolu przy czasie sezonowania odpowiednio 2, 4 i 6 minut.

We wszystkich doświadczeniach temperatura wynosiła 260°C, zaś ciśnienie filtracji 5,6 Kg/cm². Wyniki tych doświadczeń przedstawiono na załączonym rysunku. Czasy notowane dla punktów znajdujących się na każdej krzywej stanowiły czasy upływające pomiędzy rozpoczęciem doświadczenia filtracyjnego i czasem dla których uzyskano odpowiednią ilość filtratu. Jak wynika z rysunku zastosowanie izopropanolu zmniejsza opory filtracji we wszystkich przypadkach. Niemniej stopniowe przedłużanie czasu sezonowania pomiędzy dodaniem izopropanolu i rozpoczęciem filtracji powoduje wyraźne obniżenie oporów filtracji.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wydzielenia substancji stałych z ekstraktów węglowych obejmujący etap rozpuszczania, w którym zawarty w węglu materiał węglowodorowy rozpuszcza się w rozpuszczalniku hydroaromatycznym, dając strumień zawierający produkt ekstrakcji węgla, rozpuszczalnik hydroaro-

matyczny oraz zawieszinę zawierającego popiół ciała stałego, po czym strumień ten kieruje się do etapu oddzielenia fazy stałej od ciekłej, **znamienny tym**, że do strumienia przed skierowaniem do oddzielenia fazy stałej od ciekłej dodaje się mieszaninę zawierającą alkohol i frakcję oleju lekkiego o temperaturze wrzenia nie przekraczającej 260°C, przy czym stosuje się alkohole alifatyczne o 2–10 atomach węgla, tworzące homogeniczną mieszaninę z ekstraktem węglowym.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako frakcję oleju lekkiego stosuje się zasadniczo nie zawierającą popiołu frakcję ciekłego produktu ekstrakcji węgla o temperaturze wrzenia nie przekraczającej 169°C.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że dodaje się mieszaninę alkoholu i frakcję oleju lekkiego w ilości 1–50% wag. w stosunku do ilości ciekłego produktu ekstrakcji węgla zawierającego popiół.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako olej lekki stosuje się benzynę ciężką.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się mieszaninę alkoholu i frakcji oleju lekkiego zawierającą 1–75% wag. alkoholu.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się mieszaninę alkoholu i frakcji oleju lekkiego zawierającą 10–25% wag. alkoholu.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako alkohol stosuje się izopropanol, n-butanol, izobutanol lub III-rzęd.butanol.

8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że etap rozpuszczania wykonuje się w obecności wodoru i/lub tlenu węgla, a produkt poddaje się sezonowaniu przez okres od 30 sekund do 3 godzin przed skierowaniem do etapu oddzielenia, przy czym produkt zawiera co najmniej 3% wag. popiołu i co najmniej 2% wag. związków hydroaromatycznych.

9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że mieszaninę alkoholu i frakcji oleju lekkiego dodaje się do odprowadzanego strumienia, gdy jego temperatura zawiera się w granicach od około 38 do około 371°C.

10. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że oddzielenie przeprowadza się przez filtrację.

11. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się mieszaninę alkoholu i frakcji oleju lekkiego stanowiącą strumień zawracany z procesu.

