



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

205 663

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 11 01 79
(21) PV 247-79

(51) Int. Cl.³ C 01 B 31/00

(40) Zveřejněno 29 08 80

(45) Vydáno 01 09 83

(75)

Autor vynálezu

SPITZER ZDENĚK ing. CSc., HRNČÍŘ JAN ing. CSc.,

LISÝ JAROMÍR ing. a ŠINDLER STANISLAV ing. CSc., PRAHA

(54)

Způsob výroby uhlíkových molekulových sít

1

Vynález se týká způsobu výroby uhlíkových molekulových sít pro oddělování plynů z jejich směsí, zejména kyslíku nebo dusíku ze vzduchu.

Vynález zlepšuje způsob výroby uhlíkových molekulových sít, u nichž se drcené, případně do válečků, kuliček apod. tvarované dřevné uhlí nebo hemixylit s obsahem 10 až 60 % hmotnostních prchavých hořavin zakřívá při teplotě vzrůstající od 1 °C do 100 °C za minutu s výdrží 1 až 10 hodin na konečné teplotě 600 °C až 1100 °C v atmosféře neoxidujícího plynu, načež se produkt v téže atmosféře ochladí na teplotu od 10 °C do 40 °C. Předností výrobku je vysoká adsorpční kapacita. Nevýhodou je poměrně nízká pevnost a nízká odolnost vůči otěru.

Tuto nevýhodu odstraňuje způsob podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že jako suroviny se použije černé pálavé uhlí s obsahem nad 33 % hmotnostních prchavých hořavin, s obsahem uhlíku v hořavině v rozmezí 73 až 85 % hmotnostních a výhřevností hořavin od 28,89 MJ.kg⁻¹ do 35,17 MJ.kg⁻¹.

Výhody vynálezu spočívají v tom, že postup podle vynálezu je jednodušší, neboť použitím nespákového černého uhlí odpadá chemická úprava vzduchem nebo kyslíkem, při teplotě nižší než je jejich zápalná teplota, jak je obvyklé u dosud známých postupů užívajících

spéková černá uhlí. Produkt má rovněž vyšší adsorpční selektivitu vůči kyslíku.

Volba výchozího pálavého uhlí vychází ze skutečnosti, že tento typ černého uhlí se vysnažuje vysoce rozvinutou mikropórovitostí, což je předpokladem k získání molekulového síta s dostatečně vysokou adsorpční kapacitou při zachování vysoké selektivity s předpokladem vysoké pevnosti a odolnosti vůči otěru, čímž se získá kvalitní produkt s dlouhou životností.

Způsob výroby podle vynálezu se uskuteční tak, že se nejprve nadrtí surovina, tj. černé pálavé uhlí, a vytřídí se zrnění pod 100 μm . Vytříděná frakce uhlí se smíchá s dřevným dehtem a vytvaruje se lisováním nebo granulací, případně se po smíchání s dřevným dehtem nechá směs zatvrdnout, a znovu se rozele na vhodnou frakci 2 - 5 mm. Vytříděná frakce nebo tvarované částice se zahřívají buď v pevném nebo pohyblivém loži v atmosféře neoxidujícího plynu jako např. dusíku, argonu, helia. Zahřívání se provádí za řízeného vzestupu teploty v rozmezí 1 - 100 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ na konečnou teplotu 600 - 1100 $^{\circ}\text{C}$. Rozhodující fází pro kvalitu produktu je výdrž na konečné teplotě, která se volí od 1 do 10 hodin. Nežádoucí oxidace při ohlazení je odstraněna ochlazením konečného produktu na teplotu 10 - 20 $^{\circ}\text{C}$ v atmosféře neoxidujícího plynu. Dochází k modifikaci pórovité struktury černého pálavého uhlí. Následkem této modifikace je zúžení vstupních otvorů mikropórů na velikost poloměru kolem 0,2 nm, což je podmínkou např. pro separaci molekul kyslíku ze vzduchu, případně pro dělení plynů s rozdílnými kinetickými průměry molekul.

Příklad 1

Navážka černého pálavého uhlí z dolu Gottwald 3, revír Kladno, s obsahem 36,7 % hmotnostních prohavé hořlaviny v zrnění pod 100 μm se uhněte s destilovaným dřevným dehtem o viskozitě 0,987 - 1,520 $\cdot 10^{-4} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ při teplotě 80 $^{\circ}\text{C}$ v poměru na 1 díl uhlí 0,5 dílu dehtu. Tato směs se dále zpracovává na výlisky na lisu při tlaku 20 - 25 MPa. Výlisky se zahřívají v pevném nebo pohyblivém loži rychlostí ohřevu 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ až na konečnou teplotu 950 $^{\circ}\text{C}$ v atmosféře argonu s výdrží na konečné teplotě 4 hodiny. Následuje ochlazení produktu v proudu argonu na 20 $^{\circ}\text{C}$. Podrobí-li se produkt zkoušce, získáme po jednostupňové adsorpci ze vzduchu plyn v množství 3,5 až 4,0 ml/g adsorbentu s obsahem 30 až 40 % kyslíku. Pevnost adsorbentu je 96 %.

Příklad 2

Navážka černého pálavého uhlí z dolu Gottwald 3, revír Kladno, s obsahem 36,7 % hmotnostních prohavé hořlaviny v zrnění pod 100 μm se hněte s destilovaným dřevným dehtem o viskozitě 0,987 - 1,520 $\cdot 10^{-4} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ při teplotě 80 $^{\circ}\text{C}$ v poměru na 1 díl uhlí 0,5 dílu dehtu. Tato směs se ponechá stvrdnout a nahnětená stvrdlá hmota se rozele na kladivovým mlýně a z namletého produktu se oddělí frakce 1 až 3 mm. Částice se zahřívají v pevném nebo v pohyblivém loži rychlostí ohřevu 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ na konečnou teplotu 950 $^{\circ}\text{C}$ v atmosféře dusíku s výdrží na konečné teplotě 4 hodiny. Po ochlazení produktu v proudu dusíku na teplotu místnosti je produkt podroben zkoušce k dělení kyslíku ze vzduchu s výsledkem

3,7 ml plyn/g vzorku s obsahem 31 - 40 % kyslíku. Pevnost adsorbentu je 98 %.

Uhlíkové molekulové síto připravené podle tohoto vynálezu je možno použít pro dělení nejrozsáhlejších směsí plynů, zejména však pro selektivní separaci kyslíku nebo dusíku ze vzduchu. Uvedené příklady nejsou limitní z hlediska kvality adsorbentu, zejména jeho kapacity a selektivity, i jeho použití.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby uhlíkových molekulových sít pro oddělování plynů z jejich směsí, zejména kyslíku nebo dusíku ze vzduchu, zahříváním suroviny drcené případně tvarované do válečků při teplotě vzrůstající od 1 °C do 100 °C za minutu s výdrží 1 až 10 hodin na konečné teplotě 600 °C až 1100 °C v atmosféře neoxidujícího plynu a následným ochlazením v téže atmosféře na teplotu od 10 °C do 40 °C, vyznačený tím, že jako suroviny se použije černé pálové uhlí s obsahem na 33 % hmotnostních prochavých hořlavín, s obsahem uhlíku v hořlavině v rozmezí 73 až 85 % hmotnostních a výhřevností hořlaviny od 28,89 MJ.kg⁻¹ do 35,17 MJ.kg⁻¹.