

## K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(11) (B1)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY

A OBJEVY

(61)

(23) Výstavní priorita  
(22) Přihlášeno 25 11 81  
(21) PV 8649-81

(51) Int. Cl.<sup>3</sup> C 07 C 7/12

(40) Zveřejněno 26 08 83  
(45) Vydáno 01 09 85

(75)  
Autor vynálezu

NEČESANÝ FRANTIŠEK ing.,  
SVOBODA KAREL ing.,  
KVAPIL ZDENĚK  
VACEK JAROMÍR dr.,

MOST ,  
  
LITVÍNOV ,  
ČESKÝ BROD

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

1

Vynález se týká způsobu separace uhlovodíků, uhlovodíků se substituovanými atomy vodíku v molekule nebo jejich směsí z tvarovaných sazových částic za použití vodní páry jako vytěšňovacího činidla. Tvarované sazové částice, například sazové peletky, jsou produktem zpracování vodných suspenzí sazí. Vodní suspenze sazí vznikají jako vedlejší produkty parciální oxidace ropných a dehtových surovin, například při výrobě generátorového plynu zplyňováním mazutu. Parciální oxidací mazutu směsí kyslíku a vodní páry vznikají vedle plynných produktů i sazové částičky mikronových rozměrů, které se odstraňují z proudu plynů vypíráním vodou, přičemž vzniká vodná suspenze sazových mikročástic obvykle s obsahem 0,1 až 3 % hmot. sazí. Isolace sazových mikročástic z vodné suspenze se provádí jejím smísením skoagulační kapalinou nemísitelnou s vodou, charakterizovanou bodem varu v rozmezí 30 °C až 200 °C a hodnotou mezipovrchového napětí vůči vodě vyšší než  $5,10^{-3}$  N/m, například 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 cca 7 % hmot. vody. Koagulační kapalina se sorpčně váže na povrchu pórů sazových mikročástic, takže vzniklá heterogenní směs má vzhled pevné fáze. Současně při přesmyku pevné fáze mezi kapalnými fázemi, způsobeném vyšší smáčitelností sazových mikročástic koagulační

kapalinou, dochází ke zhlukování sazových mikročástic a jejich mechanickému spojování do tvarovaných mikročástic například sazových peletek. Separace uhlovodíků nebo jejich směsí z tvarovaných sazových částic se provádí tepelným zpracováním heterogenní směsi v přítomnosti dusíku, popřípadě kysličníku uhličitého. Odstranění těkavých složek z heterogenní směsi, tj. uhlovodíkových směsí a malého množství přítomné vody, se provádí sušením v proudu dusíku a jejich izolace z proudu sušicího média se provádí chlazením směsi dusíku a těkavých složek doprovazeným postupnou kondenzací jejich par. Odstranění těkavých složek z tvarovaných sazových částic a jejich následnou izolaci z proudu sušicího média, lze provádět sušením heterogenní směsi v uzavřeném nebo otevřeném okruhu sušicího média. Při sušení v otevřeném okruhu, tj. s jedním průchodem sušicího média přes sušicí zónu, se předehřátý dusík uvede do styku se sušenou heterogenní směsí, tj. tvarovanými sazovými částicemi a těkavé složky - uhlovodíková směs a voda - se převedou v důsledku výměny tepla mezi fázemi do proudu sušicího média a po výstupu ze sušicí zóny se plynná fáze ochladí a těkavé složky vykondenzují. Při sušení v uzavřeném okruhu se předehřáté sušicí médium po průchodu sušicí zóny ochladí, zbaví zkondenzovaných podílů těkavých složek a po předehřátí se vrací zpět do sušicí zóny. Výhodou systému s otevřeným okruhem sušicího média je dokonalé odstranění těkavých složek z heterogenní směsi a práce při nepřilíš vysokých teplotách, nevýhodou je vysoká měrná spotřeba sušicího média a vysoké ztráty uhlovodíkové směsi při jejich izolaci z proudu sušicího média, které nelze odstranit ani zařazením strojního chlazení na nízké teploty. Výhodou systému s uzavřeným okruhem je nízká měrná spotřeba čerstvého sušicího média a nízké, prakticky zanedbatelné ztráty uhlovodíkové směsi z okruhu sušicího média, nevýhodou je vysoká energetická náročnost procesu, tj. sušení při vysokých teplotách a izolace těkavých složek při kondenzaci podchlazováním 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. Uvedené nevýhody jsou odstraněny postupem dle vynálezu.

Nyní bylo zjištěno, že prakticky úplného odstranění uhlovodíků nebo uhlovodíkových směsí nebo uhlovodíků substituovanými podíly v molekule z heterogenní směsi ve formě tvarovaných sazových částic se dosáhne jejím tepelným zpracováním v přítomnosti vodní páry.

Způsob separace uhlovodíků, uhlovodíkových směsí nebo uhlovodíků se substituovanými vodíky v molekule, tj. koagulační kapaliny z tvarovaných sazových částic přímým stykem s vodní parou s následujícím ochlazením vytěsněných par koagulační kapaliny společně s nezkondenzovanými podíly vodní páry, kondenzací a vznikem dvou nemísitelných fází, které se od sebe oddělí, potom se nepolární složka recirkuluje a vodná vrstva se odvádí, spočívá podle vynálezu v tom, že tvarované sazové částice, připravené mísením koagulační kapaliny, tj. uhlovodíků nebo uhlovodíkových směsí a/nebo uhlovodíků se substituovanými vodíky v molekule s bodem varu v rozmezí 30 až 200 °C a hodnotou mezipovrchového napětí vůči vodě vyšší než  $5 \cdot 10^{-3}/\text{Nm}$  s vodnou suspenzí sazových mikročástic, která byla získána vypíráním plynných produktů parciální oxidace ropných a dehtových surovin, v heterogenní směsi s koagulační kapalinou a vodou, přičemž směs obsahuje 50 až 89 % hmot. koagulační kapaliny,

5 až 15 % hmot. vody a 10 až 40 % hmot. uhlíku, se uvádí do přímého styku s nasycenou nebo přehřátou vodní parou při teplotě 20 až 200 °C, výhodně 50 až 120 °C po dobu 2 až 300 minut, výhodně 5 až 120 minut. Poměr koagulační kapaliny obsažené v heterogenní směsi ke vstupní páře je v rozmezí 4:1 až 1:5, výhodně v rozmezí 2:1 až 1:1.

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

Při přímém styku heterogenní směsi s vodní parou dochází v důsledku výměny tepla a hmoty k ohřevu vrstvy tvarovaných sazových částic a vytěsňování sorpčně vázané koagulační kapaliny z pórů sazových částic. Současně s vytěsňováním koagulační kapaliny dochází i k jejímu vypařování a zaplňování pórů částic kondenzujícími podíly vodní páry. Zkondenzovaná vodní pára není na rozdíl od koagulační kapaliny na povrchu pórů sazových částic sorpčně vázaná. Nezkondenzované podíly vodní páry a páry koagulační kapaliny jsou odváděny ze stykové zóny do chladicí a kondenzační sekce, kde dochází k ochlazení a postupné kondenzaci všech přítomných složek. Vzhledem k tomu, že v systému nejsou přítomny nezkondenzovatelné složky, dojde k totální kondenzaci všech složek směsi, přičemž ztráty koagulační kapaliny z kondenzačního systému jsou zanedbatelné. Po kondenzaci vodní páry a koagulační kapaliny dochází ke vzniku dvou nemísitelných kapalných fází - vodné fáze a organické fáze. Vodná fáze obsahuje stopová množství koagulační kapaliny daná rozpustností jednotlivých složek koagulační kapaliny ve vodě. Organická fáze - koagulační kapalina nasycená vodou - se vrací zpět k izolaci sazových mikročástic z vodné suspenze sazí.

Tepelné zpracování heterogenní směsi sazí, koagulační kapaliny a vody se v přítomnosti vodní páry provádí při teplotách do 200 °C, takže nedochází k úbytku uhlíkové hmoty reakcí sazí s vodní parou. Tento jev nastává při tepelném zpracování uhlíkových, heterogenních směsí s obsahem uhlovodíků 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 uhlovodíkové směsi při separaci a množství odpadní vodné fáze. Při nedostačném poměru vodní páry ke koagulační kapalině se nedosáhne kvantitativního odstranění uhlovodíků z heterogenní směsi. Vhodný poměr z hlediska ekonomiky procesů a požadavku kvantitativního odstranění uhlovodíků z tvarovaných sazových částic je v rozmezí 0,2 až 0,4 kg vodní páry na 1 kg koagulační kapaliny podle typu a složení použité koagulační kapaliny. Vynález je blíže objasněn v následujících příkladech

#### Příklad 1

Heterogenní směs ve formě tvarovaných sazových částic s obsahem 72 % hmot. směsí C<sub>6</sub> uhlovodíků, 8 % hmot. vody a 20 % hmot. uhlíku ve formě sazí se zbavuje uhlovodíkové směsi postupem podle vynálezu. Tvarované sazové částice, které se kontinuálně dávkuje do zařízení v množství 100 kg/h, se uvádějí do styku s přehřátou vodní parou po dobu 15 minut

při teplotě 98 °C a přetlaku v zařízení 5 kPa, přičemž dochází k vytěsnění sorpčně vázané uhlovodíkové směsi kondenzující vodní parou, tou vodní parou při teplotě 20 až 200 °C, výhodně 50 až 120 °C po dobu 2 až 300 minut, výhodně 5 až 120 minut, při kterém se sorpčně vázaná koagulační kapalina vytěsňuje z pórů sazových částic a nahrazuje z kondenzovanou vodní parou a páry koagulační kapaliny společně s nezkondenzovanými podíly vodní páry se odvádějí a chladí, přičemž dochází k totální kondenzaci a vzniku dvou nemísitelných kapalných fází, které se od sebe v dalším stupni gravitačně oddělí a koagulační kapalina se vrací zpět k izolaci sazových částic z vodných suspenzí, zatímco vodná fáze znečištěná stopovým množstvím použité koagulační kapaliny, které je závislé na její rozpustnosti ve vodě, se likviduje běžně používanými postupy. Poměr koagulační kapaliny obsažené v heterogenní směsi ke vstupní vodní páře je v rozmezí 4:1 až 1:5 výhodně v rozmezí 2:1 až 1:1. Vynález je blíže objasněn v následujících příkladech.

#### Příklad 1

Heterogenní směs ve formě tvarovaných sazových částic s obsahem 72 % hmot. směsí C<sub>6</sub> uhlovodíků, 8 % hmot. vody a 20 % hm. uhlíku ve formě sazí se zbavuje uhlovodíkové směsi postupem podle vynálezu. Tvarované sazové částice, které se kontinuálně dávkuje do zařízení v množství 100 kg/h, se uvádějí do styku s přehřátou vodní parou po dobu 15 minut při teplotě 98 °C a přetlaku v zařízení 5 kPa, přičemž dochází k vytěsnění sorpčně vázané uhlovodíkové směsi kondenzující vodní parou a k zaplnění pórů částic kondenzátem, který na rozdíl od uhlovodíkové směsi není v pórech částic sorpčně vázán. Poměr vodní páry vstupující do zařízení k množství uhlovodíkové směsi obsažené ve zpracovávaných sazových částicích je 1 : 2. Páry uhlovodíkové 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 děliče. Organická fáze 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 % hmot. 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.

#### Příklad 2

Tvarované sazové částice s obsahem 20 % hmot. uhlíku ve formě sazí, 6 % hmot. vody a 74 % hmot. 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 sušicího média se dávkuje 1 000 kg/h vlhkých sazových částic. Sušicí médium, které je tvořeno směsí dusíku a par těkavých 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 ze zařízení se odebírají sazové částice, které obsahují 1,6 % hmot. uhlovodíkové frakce. Ztráty uhlovodíků při separaci z tvarovaných sazových částic činí 0,45 % hmot. vztaženo na vstupní množství uhlovodíkové směsi. Při shodném způsobu

sušení dusíkem přehřátým pouze na teplotu 170 °C činí ztráty uhlovodíkové směsi 1,5 % hmot. vztaženo na vstupní množství uhlovodíkové směsi.

### Příklad 3

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

### Příklad 4

Tvarované sazové částice s obsahem 25 % hmot. sazí, 65 % hmot. tetrachlormetanu a 10 % hmot. vody se zbavují 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 % hmot. vztaženo na vstupní množství koagulační kapaliny a jsou způsobeny rozpustností směsi uhlovodíků ve vodě.

## P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob separace uhlovodíků, uhlovodíkových směsí nebo uhlovodíků se substituovanými vodíky v molekule, tj. koagulační kapaliny z tvarovaných sazových částic přímým stykem s vodní parou s následujícím ochlazením vytěsněných par koagulační kapaliny společně s nezkondenzovanými podíly vodní páry, kondenzací a vznikem dvou nemísitelných fází, které se od sebe oddělí, potom se nepolární složka recirkuluje a vodná vrstva odvádí, vyznačený tím, že tvarované sazové částice, připravené smísením koagulační kapaliny, tj. uhlovodíků nebo uhlovodíkových směsí nebo uhlovodíků se substituovanými vodíky v molekule s bodem varu v rozmezí 30 až 200 °C a hodnotou mezipovrchového napětí vůči vodě vyšší než  $5 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$  s vodnou suspenzí sazových mikročástic, která byla získána vypíráním plynných produktů parciální oxidace ropných a dehtových surovin, v heterogenní směsi s koagulační kapalinou a vodou, přičemž směs obsahuje 50 až 85 % hmot. koagulační kapaliny, 5 až 15 % hmot. vody a 10 až 40 % hmot. uhlíku, se uvádějí do přímého styku s nasycenou nebo přehřátou vodní parou při teplotě 20 až 200 °C, výhodně 50 až 120 °C po dobu 2 až 300 minut, výhodně 5 až 120 minut.

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