



Patent dodatkowy

do patentu nr _____

Zgłoszono: 28.06.1972 (P. 156325)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.01.1974

Opis patentowy opublikowano: 31.07.1976

MKP C10I 5/04

Int. Cl.²
C10L 5/04

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
P. O. Box 1000, 00-100 Warszawa

Twórcy wynalazku: Kossowicz Ludwik, Lasoń Władysław, Kotowski Włodzimierz, Koczubik Jerzy, Dolasiński Czesław, Cierpiot Józef, Luksa Edward, Kowalski Edward, Koźbiał Fryderyk, Kolbicz Henryk, Sopot Alojzy

Uprawniony z patentu: Zakłady Chemiczne „Blachownia”, Blachownia Śląska (Polska)

Sposób wytwarzania lepiszcza do produkcji brykietów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania lepiszcza z surowców petrochemicznych do produkcji brykietów z węgla kamiennego.

Znanych jest wiele typów lepiszcza do produkcji brykietów, jednakże przemysłowe zastosowanie znalazł tylko pak koksochemiczny z węgla kamiennego oraz asfalty naftowe — destylacyjne, utlenione.

Pak koksowniczy spełnia wymagania, stawiane lepiszczom dzięki swoim korzystnym własnościom fizyko-chemicznym. Jego temperatura mięknięcia oznaczana metodą „pierścień-kula” wynosi 80—90°C, a liczba koksovania 33—43% wagowych. Otrzymane brykiety z zastosowaniem w charakterze lepiszcza paku koksowniczego, posiadają dużą wytrzymałość na ścinanie oraz dobrą wytrzymałość ogniową.

Mimo jego korzystnych własności, zastosowanie paku koksowniczego jako lepiszcza do produkcji brykietów jest ograniczone ze względu na deficyt tego surowca w świecie.

Do produkcji brykietów z węgla kamiennego stosuje się również asfalty naftowe — destylacyjne, utlenione. Surowcem wyjściowym do produkcji takiego typu lepiszcza są pozostałości destylacyjne uzyskiwane z procesu zachowawczej przeróbki rop bezparafinowych lub parafinowych. Pozostałości te otrzymuje się po oddestylowaniu z ropy ciężkich frakcji olejowych w temperaturze 360—390°C i pod ciśnieniem rzędu 30—60 tor.

2

Tak wydzielone pozostałości ropne charakteryzują się tym, że posiadają granice wrzenia powyżej 490—520°C, a poza tym mają podstawowe własności fizyko-chemiczne;

- 5 — temperatura mięknięcia oznaczona metodą „kula-pierścień” w granicach 35—50°C,
- zawartość węglowodorów aromatycznych w części olejowej w granicach 40—55% wagowych,
- 10 — liczbę koksovania w granicach 17 do 21% wagowych.

Następnie pozostałości ropne poddaje się procesowi utleniania, metodą periodyczną, za pomocą powietrza lub tlenu. Proces utleniania przebiega bezkatalitycznie, w temperaturze 230—270°C, w czasie 24—72 godzin, do momentu osiągnięcia przez utlenianą pozostałość ropną temperatury mięknięcia, oznaczoną metodą „pierścień-kula” w wysokości 80—90°C.

Asfalty destylacyjne, utlenione z rop bezparafinowych wykazują podobne własności fizyko-chemiczne jak pak koksochemiczny, jednak zastosowanie ich do procesu brykietowania jest bardzo ograniczone, bowiem ropy bezparafinowe stanowią minimalny procent światowego wydobycia ropy naftowej. Oprócz asfaltów destylacyjnych z rop bezparafinowych, jako lepiszcza znalazły zastosowanie asfalty destylacyjne z rop parafinowych.

Wadą tego typu lepiszcza są niezadowalające własności reologiczne oraz niska liczba kokso-

nia, wynosząca 20—25% wagowych, które nie zabezpieczają wymaganych własności fizyko-chemicznych i eksploatacyjnych w procesie wytwarzania brykietów z węgla kamiennego. Otrzymane brykiety wykazują niską wytrzymałość na ściskanie, wynoszącą po 15 kg/cm². Ponadto brykiety, otrzymane z zastosowaniem jako lepiszcza asfaltów destylacyjnych z rop parafinowych, zlepiają się i rozpadają w czasie magazynowania, posiadają wskaźnik wytrzymałości ogniowej „J” poniżej 40, jak również nie ulegają całkowitemu spalaniu. Asfalty destylacyjne, utlenione z rop parafinowych nie mieszają się z pakiem koksowniczym i w związku z tym nie mogą nawet częściowo być zastosowane jako składnik lepiszcza pakowego.

Celem wynalazku było znalezienie lepiszcza o własnościach przybliżonych do własności paku koksowniczego lub co najmniej asfaltów destylacyjnych, utlenionych z rop bezparafinowych, które byłoby w stanie pokryć obecny deficyt na te surowce, a jednocześnie wytworzone z takiego lepiszcza brykiety posiadały odpowiednie własności związane z ich przeznaczeniem.

Stwierdzono, że dobry surowiec dla produkcji lepiszcza stanowią ekstrakty otrzymywane w procesie selektywnej rafinacji destylatów próżniowych, jako produkty uboczne przy wytwarzaniu wysokojakościowych bazowych olejów silnikowych, przeladunkowych i innych olejów smarowych.

Sposobem według wynalazku do otrzymywania lepiszcza stosuje się ekstrakty, uzyskiwane przez zastosowanie takich rozpuszczalników jak: furfural, krezol, fenol w procesie selektywnej rafinacji destylatów atmosferycznych lub próżniowych, przy przerobieniu rop naftowych parafinowych lub bezparafinowych.

Ekstrakty pochodzący mogą z rafinacji selektywnej każdego destylatu, którego granice wrzenia wynoszą powyżej 250°C i nie przekraczają górnej granicy wynoszącej 520°C. Ekstrakty stosowane do otrzymywania lepiszcza zawierają powyżej 60% wagowych węglowodorów aromatycznych, oznaczanych metodami chromatograficznymi i mają gęstość w temperaturze 20° powyżej 0,980.

Tak otrzymane ekstrakty poddaje się utlenieniu za pomocą powietrza lub tlenu, przy czym proces prowadzi się w temperaturze 220—340°C, metodą ciągłą, z szybkością 3 do 20 ton ekstraktu na godzinę. Utleniony ekstrakt posiada temperaturę mięknięcia od 70 do 100°C, w zależności od technologii brykietowania, stosowanej przy wyrobie brykietów.

W zależności od granic wrzenia i własności fizyko-chemicznych destylatów, jak również w zależności od użytego do rafinacji selektywnej rozpuszczalnika; furfurolu, fenolu, krezolu zmieniają się własności ekstraktu, a przede wszystkim zawartość węglowodorów aromatycznych w granicach od 50—85% wagowych. Jednakże dla otrzymania lepiszcza do produkcji brykietów zawartość węglowodorów aromatycznych powinna wynosić powyżej 60% wagowych. Poza tym ekstrakty posiadają;

- lepkość umowną przy temperaturze 100°C w granicach 1,5—12°E,
- zawartość asfaltów poniżej 1% wagowego,
- liczbę koksowania poniżej 4,5% wagowych.

5 Najkorzystniejsze warunki procesu dla poszczególnych ekstraktów dobiera się, zmieniając temperaturę procesu utleniania oraz ilość wprowadzonego czynnika utleniającego, a tym samym czas reakcji.

10 Proces prowadzi się w sposób ciągły w reaktorze przepływowym, do którego od góry wprowadza się ekstrakt przeznaczony do utleniania, a od dołu bełkotką czynnika utleniania. Jednocześnie odprowadza się w sposób ciągły utleniony ekstrakt rurą syfonową wprowadzoną poniżej bełkotki.

15 Proces jest egzotermiczny, a stałą temperaturę reakcji utrzymuje się, schładzając zawartość reaktora bezpośrednim wtryskiem wody. Produkt utleniania cechuje temperatura mięknięcia od 70 do 20 100°C oraz liczba koksowania od 28 do 35% wagowych. Takie własności otrzymanego lepiszcza pozwalają na zaszeregowanie go do lepiszcza wysokiej jakości.

25 Utleniony ekstrakt może być wykorzystany sam jako lepiszcze, lub może być stosowany do sporządzania mieszanek o dowolnym stosunku wagowym utlenionego ekstraktu z pakiem koksowniczym.

30 Mieszanki do brykietowania sporządza się stosując 2 do 12 części wagowych lepiszcza lub mieszaniny lepiszcza z pakiem koksowniczym na 100 części wagowych miazgi węglowej. Do sporządzania mieszanek stosuje się węgle kamienne, niekoksujące typu 31 do 32, jak i węgle koksujące zmielone i wysuszone, które po zmieszaniu z utlenionym ekstraktem poddawane są obróbce termicznej w malakserze, a następnie wychodzącą z malaksery masę brykietową prasuje się i formuje na brykiety o odpowiednim kształcie.

40 Utworzone sposobem według wynalazku lepiszcze pozwalają na zagospodarowanie dużej ilości ekstraktów, otrzymanych w procesie selektywnej rafinacji olejów silnikowych, jak: oleju Lux 10, Superol 11, Superol 14, Extra 10, Selektol Specjal 10W/30, 20W/40, oleju bazowego II hydrolafinowanego, o lepkości według klasyfikacji reologicznej SAE 30 lub ekstraktów z produkcji olejów maszynowych i specjalnych o niższej lepkości.

45 Otrzymane według wynalazku lepiszcze mogą konkurować pod względem jakości z pakiem koksowniczym oraz asfaltami pozostałościowymi, pochodzącymi z destylacji ropy naftowej — bezparafinowej. Mogą one pokryć istniejące braki rynkowe na tego rodzaju surowce. Utlenione ekstrakty otrzymane sposobem według wynalazku mogą być wykorzystane bezpośrednio do sporządzenia mieszanek w brykietowniach, a wyprodukowane brykiety posiadają wysoką wytrzymałość na ściskanie, wynoszącą po 15 minutach po opuszczeniu 50 pras 60—80 kg/cm², jak również wskaźnik wytrzymałości ogniowej 20—25.

55 Przykład I. W czasie rozruchu procesu do reaktora o pojemności 40 m³ zaopatrzonego w bełkotkę doprowadzającą powietrze, miernik poziomu oraz wskaźnik temperatury, wprowadza się w

sposób ciągły ze zbiornika magazynowego poprzez odgrzewacz ekstrakt furfurolowy o lepkości $3,6^{\circ}\text{E}$ w temperaturze 100°C , gęstość przy 20°C — $1,00\text{ g/ml}$ oraz liczba koksovania $3,6\%$ wagowych, pochodzący z procesu selektywnej rafinacji oleju Lux 10 z destylatów ropy bezparafinowej.

Ekstrakt zawiera 68% wag. węglowodorów aromatycznych. Surowiec utrzymuje się w obiegu zamkniętym w instalacji; reaktor, pompa, podgrzewacz i reaktor, do czasu osiągnięcia w reaktorze temperatury 180°C . Po osiągnięciu tej temperatury otrzymuje się cyrkulację surowca i wprowadza bełkotką powietrze w ilości $700\text{ Nm}^3/\text{godz.}$

Wypełnienie reaktora w czasie rozruchu wynosi 50% jego pojemności ze względu na silne pienienie surowca w pierwszej fazie procesu. Reakcja utleniania jest egzotermiczna, a temperatura utleniania 220°C utrzymuje się przez wprowadzenie za pomocą wtryskiwacza do wnętrza reaktora mgły wodnej. Stopień utleniania surowca w trakcie trwania procesu określa się na podstawie temperatury mięknięcia. Po czasie około 8 godzin osiągnięto temperaturę mięknięcia produktu 45°C oznaczoną metodą „pierścień-kula”.

Półprodukt, gdy przekroczy temperaturę mięknięcia 45°C , przestaje pnieć w reaktorze i od tego momentu zaczyna się właściwy proces utleniania. Wówczas wprowadza się w sposób ciągły, z szybkością $3\text{ m}^3/\text{godz.}$, surowy ekstrakt. Jednocześnie reguluje się ilość doprowadzonego do reaktora powietrza w granicach 700 do $900\text{ Nm}^3/\text{godz.}$ w zależności od stopnia utleniania surowca, kontrolowanego w sposób ciągły poprzez oznaczenie temperatury mięknięcia. Surowy ekstrakt doprowadza się do reaktora od góry, w przeciwnym kierunku do wprowadzonego czynnika utleniającego, a od dołu reaktora rurą syfonową odprowadza się w sposób ciągły utleniony ekstrakt. Przy tej szybkości dopływu surowca, czas reakcji utleniania trwa 12 godzin.

Otrzymany produkt utleniania charakteryzuje się temperaturą mięknięcia 88°C i liczbą koksovania 30% wagowych. $9,0\%$ wagowych tak wytworzonego lepiszcza miesza się z 91% wagowymi miazgi węglowej. Jako surowiec stosuje się rozdrobniony węgiel kamienny typu 31, poddając go uprzednio suszeniu nie dopuszczając do procesu odgazowania. Temperatura lepiszcza przed wymieszaniem wynosi 175°C , przy czym mieszanie składników przeprowadza się w malakserze, a gotową masę brykietową prasuje się i formuje.

Otrzymane brykiety wykazują wytrzymałość na ściskanie wynoszącą po 15 minutach 60 kg/cm^2 i wskaźnik próby ogniowej 20.

Przykład II. Proces utleniania przeprowadza się analogicznie jak według przykładu I, stosując jako surowiec ekstrakt krezolowy, zawierający 61% wagowych węglowodorów, pochodzący z procesu selektywnej rafinacji oleju silnikowego Superol 11. Ekstrakt pochodzi z destylatów z ropy parafinowej. Charakteryzuje go lepkość $5,0^{\circ}\text{E}$ w temperaturze 100°C i gęstość przy 20°C $1,02\text{ g/ml}$ oraz liczba koksova $2,5\%$ wagowych. Utlenienie przeprowadza się w temperaturze 250°C , doprowa-

dzając do reaktora surowiec z szybkością $6,0\text{ m}^3/\text{godz.}$ Surowiec wprowadza się w sposób ciągły, kontrolując przebieg procesu pomiarem temperatury mięknięcia produktu metodą pierścień—kula. Przy szybkości dopływu surowca $6,0\text{ m}^3/\text{godz.}$ i przestrzeni roboczej reaktora 30 m^3 czas reakcji wynosi $7,5\text{ godz.}$ Utleniony ekstrakt wykazuje temperaturę mięknięcia 96°C oraz liczbę koksovania 32% wagowych.

Do sporządzenia mieszanki brykietowej stosuje się 9% wagowych lepiszcza oraz 92% wagowych miazgi węglowej otrzymanego z węgla kamiennego typ 31. Temperatura lepiszcza wprowadzonego do wysuszonego miazgi pod malakserem wynosi 185°C . Brykiety gotowe cechuje wytrzymałość na ściskanie 70 kg/cm^2 po czasie 15 minut.

Przykład III. Proces przeprowadza się analogicznie jak w przykładzie I, stosując do utleniania ekstrakt furfurolowy pochodzący z destylatów z ropy parafinowej na olej Superol 11, zawierający 80% wagowych węglowodorów aromatycznych. Charakteryzuje go lepkość $7,0^{\circ}\text{E}$ w temperaturze 100°C i gęstość przy 20°C — $1,06\text{ g/ml}$ oraz liczba koksova $1,9\%$ wagowych. Proces prowadzi się w temperaturze 300°C , doprowadzając ekstrakt z szybkością $10,0\text{ m}^3/\text{godz.}$ i dozując powietrze w ilości 1200 — $1400\text{ m}^3/\text{godz.}$, przy czym czas reakcji wynosi 5 godzin . Produkt utleniania osiąga temperaturę mięknięcia 95°C oraz liczbę koksovania 35% wagowych.

Do sporządzenia mieszanki brykietowej stosuje się 9% wagowych lepiszcza oraz 91% wagowych wysuszonego miazgi węglowej, otrzymanego z węgla typ 31. Temperatura lepiszcza wprowadzonego do miazgi przed malakserem wynosi 185°C . Wytworzone po uformowaniu i sprasowaniu brykiety cechuje wytrzymałość na ściskanie 80 kg/cm^2 po czasie 15 minut.

Przykład IV. Uzyskanie lepiszcza prowadzi się jak w przykładzie I, stosując do utleniania ekstrakt furfurolowy, pochodzący z procesu rafinacji selektywnej furfuolem, destylatów z ropy parafinowej, przeznaczonych na olej Selektol Specjal 10W/30. Ekstrakt ten charakteryzuje się lepkością $1,8^{\circ}\text{E}$ przy 100°C , gęstość przy 20°C — $1,001\text{ g/ml}$, zawartość węglowodorów aromatycznych 77% wagowych oraz liczbę koksova $0,85\%$ wagowych. Proces utleniania prowadzi się w temperaturze 320°C , doprowadzając ekstrakt z szybkością $14\text{ m}^3/\text{godz.}$ i dozując powietrze w ilości 1200 — $1500\text{ m}^3/\text{godz.}$

Przykład V. Proces prowadzi się jak w przykładzie I, stosując do utleniania ekstrakt, uzyskany z procesu rafinacji selektywnej fenolanu destylatów z ropy parafinowej, przeznaczonych do otrzymania oleju silnikowego bazowego Superol 14. Ekstrakt ten charakteryzuje się lepkością $5,8^{\circ}\text{E}$ przy 100°C , liczbą koksova $2,5\%$ wagowych, gęstością przy 20°C w wysokości $1,01\text{ g/ml}$, zawartością węglowodorów aromatycznych 63% wagowych. Proces utleniania prowadzi się w temperaturze 320°C , doprowadzając ekstrakt z szybkością $14\text{ m}^3/\text{godz.}$ i dozując powietrze w ilości $1000\text{ m}^3/\text{godz.}$

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania lepszego do produkcji brykietów z węgla kamiennego, **znamienny tym**, że ekstrakty, uzyskiwane z procesu rafinacji selektywnej za pomocą furfurołu, krezolu, fenolu destylatów rop naftowych, parafinowych lub bezparafi-

nowych, o granicach wrzenia 250°C od 520°C, zawierające powyżej 60% wagowych węglowodorów aromatycznych, gęstość przy 20°C powyżej 0,980, liczbę koksową poniżej 4,5% wagowych, utlenia się w sposób ciągły w temperaturze 220—340° za pomocą powietrza lub tlenu, z szybkością 3—20 ton ekstraktu na godzinę.

Cena 10 zł