



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

210923

(11)

(B1)

(21) (PV 7498-79)
(22) Prihlášené 05 11 79

(51) Int. Cl.³
C 10 L 1/04

(40) Zverejnené 30 06 81

(45) Vydané 15 01 84

(75)
Autor vynálezu

MOSTECKÝ JIŘÍ prof. ing. DrSc., KUBEK VĚSLAV RNDr. CSc., PRAHA,
MISTRÍK EDMUND JURAJ prof. ing. CSc., MACHO VENDELÍN ing. DrSc., NOVÁKY,
STEJSKAL MICHAL ing. CSc., KOZÁK PETR ing. CSc., PRAHA, JAROŠEK
KAROL ing., NOVÁKY

(54) Vykurovací olej s nízkým obsahem síry

Vynález sa týka využitia uhľovodíko-
vých odpadov ako špeciálne bezsírne palivo,
napr. pre oceliarne, sklárne. Palivo sa vy-
rába z odpadných uhľovodíkov vysokotepelnej
pyrolýzy benzínu a z petrochemických odpad-
ných odpadov s vysokou teplotou varu.

Vynález sa týka vykurovacieho oleja s nízkym obsahom síry z ťažkých pyrolýznych olejov a odpadných uhľovodíkov o vysokej teplote varu, z petrochemických výrob.

Základnou surovinou pre výrobu etylénu, propylénu a C_4 uhľovodíkov je primárny ťažký benzín. Používajú sa katalytické, nekatalytické a vysokotepelné technológie. V závislosti na použitej technológii a vstupnej suroviny získava sa 5 až 20 %, počítané na surovinu, pyrolýzneho oleja, ktorý sa v malej miere ekonomicky využíva. Pyrolýzny olej je hnedá viskózna kvapalina, naftalénového zápachu. Destilačne sa dá rozdeliť na tzv. naftalénový koncentrát a frakciu pyrolýznych živíc. Podiel naftalénového koncentrátu je 20 až 60 % z množstva pyrolýzneho oleja. Odlišnejšie zloženie má ťažký pyrolýzny olej z vysokotepelnej plazmovej pyrolýzy, kde štiepenie benzínu sa uskutočňuje pri teplotách nad 2 000 °C. Produktami štiepenia, okrem olefinov, sú aj acetylén a jeho homológy.

Rozdielnosť vlastností jednotlivých druhov pyrolýznych olejov ukazuje aj porovnanie zloženia vlastností:

		Pyrolýzny olej	
		z rúrkovej pyrolýzy s vodnou parou	z vysokotepelnej plazmovej pyrolýzy
Hustota 20 °C	/g.cm ⁻³ /	1,020	1,100
Teplota vzplanutia MP.	/°C/	92	147
Viskozita pri 50 °C	/cSt/	13,4	26,3
Síra	/% hmot/	0,03	0,16
Zloženie	/% hmot/		
Alkylbenzény		-	0,5
Naftalény		22,7	14,0
Difenyly		1,1	6,0
Azulén		0,01	-
Ostatné aromáty		4,93	16,1
Živice		71,26	63,4

Využitie naftalénového koncentrátu, časti pyrolýzneho oleja bez živíc, predovšetkým na chemickú výrobu, vyžaduje veľmi nákladné delenie a ďalšie úpravy. Slúži najmä ako surovina pre výrobu naftalénu. Výťažok naftalénu dá sa zvýšiť dealkyláciou alkylnaftalénov. Miernou hydrogenáciou získa sa z alkylnaftalénov cenné vysokovrúce rozpúšťadlo, hlbokou hydrogenáciou cyklanický koncentrát, vhodné palivo pre tryskové motory. Koncentrát kondenzovaných aromatických uhľovodíkov, tzv. aromatický olej používa sa ako tesniaca kvapalina pre suché plynojemy, ako prací olej a impregnačný olej pre drevo.

Možnosť použitia pyrolýznej živice je taktiež veľmi široká. Oddestilovaním ľahších podielov dá sa plynule meniť jej bod mäknutia. Je plnohodnotnou náhradou kumáronovej živice.

Úprava a chemické využitie pyrolýzneho oleja môže relatívne značne prevýšiť náklady na prevádzku. Vlastnej pyrolýznej jednotky a preto sa pyrolýzny olej často využíva bez akýchkoľvek úprav len ako palivo. Relatívne vysoký obsah polykondenzovaných aromatických uhľovodíkov prakticky vylučuje jeho priame využitie ako topného oleja. Sú to predovšetkým problémy pri skladovaní a transporte, nakoľko pri teplotách pod 60 °C tuhne. Pri spaľovaní vysoký obsah aromátov spôsobuje rýchle zanášanie horákov a tým nerovnomerné spaľovanie celej suroviny. Tie-to ťažkosti dajú sa do určitej miery obísť úpravou horákov a režimu spaľovania, avšak vcelku aj úpravy obmedzujú využívanie pyrolýzneho oleja v širokom merítke.

Ťažkosti s využívaním pyrolýzneho oleja pri jeho spaľovaní odstraňuje postup podľa vynálezu.

Vykurovací olej s nízkym obsahom síry z ťažkých pyrolýznych olejov pozostáva z 1 dielu ťažkého pyrolýzneho oleja s obsahom arómatov do 60 % hmot., s teplotou vzplanutia nad 120 °C a s výhrevnosťou nad 33 000 kJ.kg⁻¹ a 0,2 až 2,5 dielov odpadných uhľovodíkov z výroby izopropylbenzénu s teplotou varu nad 160 °C a/alebo etylbenzénu s teplotou varu nad 240 °C a/alebo z výroby fenolu s teplotou varu nad 200 °C.

Podľa vynálezu dosahuje sa nielen veľmi efektívne využívanie ťažkých pyrolýznych olejov na výrobu bezsírneho paliva, ale aj využívanie petrochemických odpadov, s vysokou teplotou varu, ktoré dosiaľ nenašli upotrebenie.

Vlastnosti a zloženie jednotlivých druhov odpadných uhľovodíkových látok, ktoré sa môžu meniť v závislosti na vlastnej technológii výroby, sú tieto:

	Druh		
	Polyizopropylbenzén z výroby izopropylbenzénu	Polyetylbenzény z výroby etylbenzénu	Fenolové smoly z výroby fenolu
Hustota 20 °C /g.cm ⁻³ /	0,777	0,905	0,986
Kinemat. viskozita pri 100 °C /cSt/	1,213	3,812	6,821
Teplota vzplanutia PM /°C/	65,5	122	130
Síra /% hmot/	0,02	0,03	0,01
Voda /% hmot/	0,02	0,04	0,90
Popol /% hmot/	0,01	0,01	0,02
Mechanické nečistoty /% hmot/	0,1	0,1	0,2
Dest. hranice /°C/	199 až 209	260 až 335	258 až rozklad
Výhrevnosť kJ.kg ⁻¹	42 538	41 952	43 543
Zloženie: /% hmot/			
Alkylbenzény	90	6,2	20,7
Indany	4,4	18,4	3,1
Naftalény	0,3	8,3	18,5
Difenyly	0,2	51,6	13,5
Inden	0,5	3,6	0,5
Karbazol	-	9,9	5,3
Fenoly	-	-	35,4
Iné aromatické uhľovodíky	0,6	0,8	0,7
Živice	0,2	0,6	2,7

Je vidieť, že odpadné uhľovodíky sú bezsírnymi a bezživičnatými produktami, ktoré vo veľkej miere zlepšia vlastnosti ťažkých pyrolýznych olejov.

Vyrobený vykurovací olej podľa vynálezu, ako je vidieť ďalej z príkladov prevedenia, má fyzikálne a chemické vlastnosti prakticky rovnaké, alebo podobné ako bežne používané vykurovacie oleje. Na rozdiel však od bežne vyrábaného vykurovacieho oleja z nafty nemá nový vykurovací olej podľa vynálezu takmer žiadne zlúčeniny síry, t. j. látky, ktoré majú silne korozívny účinok na vnútorné zariadenie spaľovacích agregátov a ktoré pri spaľovaní silne znečisťujú okolie.

Chemické a fyzikálne vlastnosti vykurovacieho oleja podľa vynálezu predurčujú olej využívať predovšetkým u veľkospotrebitelov ako sú hute a železiarne pri technológii s priamym ohrevom, kde sa vyžaduje palivo bez síry a dusíka a kde životnosť horákov je jedným z veľmi významných ekonomických faktorov, ktoré určujú náklady na výrobu energie.

Vykurovacie oleje vyrábané podľa vynálezu zužitkovávajú nevyužívaný priemyslový odpad. Ich využitie je významným prínosom pre ochranu životného prostredia. Skladovanie polotuhých zložiek vykurovacieho oleja, najmä ťažkého pyrolýzneho oleja v uzavrených priestoroch je investične veľmi nákladné a v otvorených skladoch ekologicky neúnosné a neprípustné. So zvyšujúcou sa vonkajšou teplotou, najmä v letných mesiacoch, rastie z otvorených nadrží emisia aromatických zlúčenín a ich únik do ovzdušia, vôd a podložia.

Výroba vykurovacích olejov z odpadných vedľajších produktov ovplyvňuje pozitívne energetickú bilanciu, čo je veľmi významné z ekonomického hľadiska.

Spôsob výroby vykurovacích olejov z pyrolýznych ťažkých olejov a odpadných uhľovodíkov s vysokou teplotou ukazujú ďalej popísané príklady, ktoré však možný spôsob výroby podľa vynálezu v celom rozsahu nevyčerpávajú.

P r í k l a d

Miešanie ťažkého pyrolýzneho oleja a odpadných uhľovodíkov s vysokou teplotou varu sa vykonalo pri 150 až 170 °C. Uskutočnilo sa stupňovite za intenzívneho mechanického miešania a to takým spôsobom, že pyrolýzny olej sa pridával do odpadných uhľovodíkov na päťkrát po častiach.

Pripravili sa vykurovacie oleje s nízkym obsahom síry z týchto komponent:

Vykurovací olej	% hmot
č. 1 fenolové smoly	45,3
Ťažký olej z vysokotepelnej plazmovej pyrolýzy	54,7
č. 2 polyizopropylbenzén z výroby izopropylbenzénu	44,6
Ťažký olej z vysokotepelnej plazmovej pyrolýzy	55,4
č. 3 polyetylbenzénu z výroby etylbenzénu	45,5
Ťažký olej z vysokotepelnej plazmovej pyrolýzy	54,5

Na 1 diel ťažkého oleja pripadá v pripravených vykurovacích olejoch 0,81 až 0,84 dielov odpadných uhľovodíkov.

Pripravené vykurovacie oleje mali tieto vlastnosti:

	č. 1	č. 2	č. 3
Hustota /g.cm ⁻³ /	1,095	0,905	1,012
Kinemat. viskozita pri 100 °C /cSt/	16,9	6,6	9,2
Teplota vzplanutia PM /°C/	155	70	140
Teplota tuhnutia /°C/	10	0	0
Síra /% hmot/	0,2	0,2	0,2
Voda /% hmot/	0,5	0,1	0,2
Popol /% hmot/	0,03	0,02	0,02
Mechanické nečistoty /% hmot/	0,2	0,01	0,1
Výhrevnosť /kJ.kg ⁻¹ /	41 114	41 496	41 952

Z analýzy je vidieť, že pripravené vykurovacie oleje majú vlastnosti kvalitného nízkosírneho paliva, s malým obsahom popola. Vykurovacie oleje č. 1, 2, a 3 sú dobre vzájomne miešateľné.

Spaľovacie skúšky pripravených vykurovacích olejov sa vykonali na skúšobnej komorovej peci o vnútornom objeme 1 m³. Na pec sa nainštaloval horák o menovitom príkone 100 kW, t. j. asi 10 kg.h⁻¹ oleja, z ktorého sa olej rozprašoval vzduchom, alebo zemným plynom pri tlaku 0,1 MPa až 0,2 MPa. Vykurovací olej sa dopravoval z elektricky ohrievanej nádrže na 70 až 100 °C tlakom do 0,1 MPa, cez čistiaci filter, priamo do horáka. Spaľovací vzduch mal tlak 6 kPa.

Spaľovanie všetkých 3 vzoriek bolo normálne, so stabilným plameňom a to ako pri rozprašovaní zemným plynom, tak aj vzduchom. Plameň za týchto podmienok bol svietivý, podobný plameňu topného oleja M /mazut/. Vyhorenie paliva bolo dokonalé, plameň bol čirý.

Vykonali sa ďalej spaľovacie skúšky so zmesami vykurovacích olejov č. 1, 2, 3, vždy v pomere 1:1 a to so vzorkom č. 1 a 3 č. 1 a 2, č. 2 a 3. Zmesi sa zahriali pred vstupom do horáku na 80 až 100 °C. Výsledky skúšok boli obdobné ako u čistých vzoriek, čo potvrdilo, že zmesi sa dajú rovnako dobre spaľovať, ako čisté vzorky č. 1, 2, 3.

Ďalej sa pripravili zmesi 1 dielu hmot. pyrolýzneho oleja z vysokotepelnej pyrolýzy a 0,8 dielov hmot. odpadných uhľovodíkov z výroby etylbenzénu a 1 dielu pyrolýzneho oleja 2,2 dielov odpadných uhľovodíkov z výroby izopropylbenzénu. Aj v týchto prípadoch sa dosiahlo dobre spaľovanie so stabilným plameňom, pri rozprašovaní vzduchu. Vyhorenie paliva bolo tak tiež dokonalé s čirým svietivým plameňom.

Výsledky v príklade ukazujú, že vykurovacie oleje vyrobené podľa vynálezu majú vlastností kvalitného paliva, ktoré je možné ako iné nízkovrúce oleje použiť pre všetky druhy ohrevu, vrátane technologických, okrem procesov tepelného spracovania, s trvalou redukčnou atmosférou.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Vykurovací olej z nízkym obsahom síry z ťažkých pyrolýzných olejov, vyznačujúci sa tým, že pozostáva z 1 dielu ťažkého pyrolýzneho oleja s obsahom arómatov do 60 % hmot., s teplotou vzplanutia nad 120 °C a s výhrevnosťou nad 33 000 kJ.kg⁻¹ a 0,2 až 2,5 dielov odpadných uhľovodíkov z výroby izopropylbenzénu s teplotou varu nad 160 °C a/alebo etylbenzénu s teplotou varu nad 240 °C a/alebo z výroby fenolu s teplotou varu nad 200 °C.