

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

251530
(11) (31)

(22) Prihlášené 08 07 85
(21) (PV 5097-85)

(51) Int. Cl.⁴
C 09 F 1/02
C 10 C 3/00
D 01 F 9/14

(40) Zverejnené 13 11 86

(45) Vydané 15 08 88

(75)

Autor vynálezu

BENICKÝ MILAN ing. CSc., POPRAD, VARGA TIBOR ing., SVIT,
JANÍK MIROSLAV ing. CSc., KOŠTÁL DANIEL ing., VALAŠSKÉ MEZIRÍČÍ,
VALČÁK LADISLAV, FRKÁŇ JÜLIUS ing., SVIT

(54) Spôsob úpravy ťažkých pyrolýznych olejov a živíc

1

2

Účelom úpravy je zlepšenie ďalšieho spracovania pyrolýznych surovín. Úprava sa uskutočňuje prevedením upravovanej — čistej látky do roztoku v hydrogenovanom oleji, alebo pracom oleji, alebo v ich zmesi, následným odstránením prevládajúcej časti obsahu nerozpustných tuhých zložiek v sedimentačnej odstredivke. Použité rozpúšťadlo sa nakoniec odstráni destiláciou. Upravené pyrolýzne oleje a živice sú vhodné na spracovanie na náročné uhlíkové výrobky, ako napr. ihličkový koks, uhlíkové vlákna a i.

Predmetom tohoto vynálezu je úprava ťažkých pyrolýznych olejov a živíc znížením obsahu ich nerozpustných zložiek za účelom zlepšenia ich spracovateľnosti.

Príprava roztokov ťažkých pyrolýznych produktov a odstraňovanie nerozpustných zložiek predstavuje medzištádium ich technického spracovania na cennejšie výrobky.

Ťažké pyrolýzne oleje a živice sú vedľajšími splodinami spracovania ropy, alebo niektorých jej podielov. Získavajú sa ako zvyšky po oddelení ľahších cennejších pyrolýznych produktov v sérii viacerých separačných pochodov. Do ich zloženia prechádzajú nečistoty východiskových surovín, vedľajšie splodiny pyrolýznych pochodov a splodiny ich druhotných reakcií, vznikajúce pri destilačnom delení pri vysokých teplotách. Pri destiláciach sa tieto zložky koncentrujú a určujú vlastnosti destilačných zvyškov a možnosti ich spracovania.

Ťažké pyrolýzne splodiny sa s ohľadom na ich zloženie a vlastnosti zužitkovávajú väčšinou neefektívne, napr. ako paliva, prímеси alebo náhražky asfaltov, alebo sa spracovávajú na rôzne druhy uhlíkových materiálov, alebo sa nezužitkovávajú vôbec a hromadia sa na ekologicky rizikových skládkach. Len malá, vybratá časť pyrolýznych produktov sa spracováva na technicky náročné druhy uhlíkových výrobkov ako sú ihličkový koks, uhlíkové vlákna a i.

Dôležitými nežiaducimi zložkami ťažkých pyrolýznych produktov sú tuhé, t. j. nerozpustné a netaviteľné látky rozptýlené vo forme veľmi jemných čiastočiek. Tieto sú tvorené hlavne popolovinami, jemnozrným koksom, polokoksom a i.

Požiadavky náročnejších výrob na nízky obsah tuhých zložiek v pyrolýznych produktoch zatiaľ riešia predvšetkým výberom vhodného pyrolýzneho oleja, alebo živice bez obsahu tuhých zložiek alebo s ich nízkym obsahom, ktorý neruší spracovanie, alebo sa dá jednoducho znížiť na únosnú mieru.

Tento prístup značne ohraničuje možnosti efektívneho využívania rôznych pyrolýznych surovín. Na druhej strane takto obmedzený výber nevytvára predpoklady zaistenia perspektívne dostatočného množstva suroviny na náročné uhlíkové výrobky, ktorých vývoj a zvýšenú potrebu si vynucuje technický vývoj.

Riešenie problému zaistenia potreb ťažkých pyrolýznych surovín vyhovujúcej kvality spočíva v nájdení vhodnej úpravy, t. j. vhodných separačných metód a podmienok na odstránenie nežiadúcich prímеси aj zo surovín, ktoré sú doteraz využívané extenzívne.

V princípe to môžu byť filtrácia, sedimentácia a extrakcia. Uplatnenie týchto metód naráža na viaceré technické prekážky, ktoré vyplývajú z vlastností delených látok ako sú viskozita pyrolýznych surovín, povaha a veľkosť častíc tuhých zložiek a i.

Riešenie problému odstránenia tuhých zložiek sa viaže na prevedenie pyrolýznych olejov, živíc do roztokov.

Kľúčovou otázkou riešenia uvažovaných separácií sa potom stáva nájdenie vhodných technických rozpúšťadiel a príprava manipulovateľných roztokov ťažkých pyrolýznych produktov, pretože iné doteraz známe riešenia separácií z tavenia živíc pri zvýšených teplotách majú len veľmi obmedzený účinok i prevediteľnosť a sú uvádzané len v súvislosti s filtráciou takých pyrolýznych živíc, ktoré už samotné majú nízky podiel tuhých zložiek.

Oveľa lepšie predpoklady pre použitie separačných postupov vytvárajú pri prevedení pyrolýznych živíc do roztokov. Týmto spôsobom možno oproti taveninám dosiahnuť zníženie koncentrácie odstraňovaných látok, ich viskozity a hustoty manipulovaných látok a tým rozšíriť škálu použiteľných surovín na pyrolýzne produkty s vyšším obsahom tuhých podielov.

Podmienkou riešenia je výber vhodných rozpúšťadiel, poskytujúcich roztoky pyrolýznych živíc, ktoré majú relatívne priaznivé vlastnosti pre uplatnenie účinného separačného postupu.

Pri výbere rozpúšťadiel a vypracovaní postupu odstraňovania tuhých zložiek z pyrolýznych surovín treba však zohľadniť viaceré technické problémy, ktoré vyplývajú z vlastností látok a ich systémov predovšetkým z ich obmedzenej rozpustnosti, viskozitných vlastností tavenín a roztokov z malých rozmerov čiastočiek oddeľovanej tuhej látky atď.

Ukázalo sa, že pri príprave roztokov možno použiť viaceré účinné rozpúšťadlá alebo ich zmesi s relatívne nízkou hustotou a viskozitou, obmedzenou prchavosťou pri zachovaní možnosti ich odstránenia a regenerácie destiláciou. Okrem toho použité rozpúšťadlo nemá byť jedovaté a korozívne a má byť lacné.

Individuálne rozpúšťadlá alebo ich zmesi zodpovedajúce uvedeným požiadavkám pre pyrolýzne produkty našli uplatnenie pri analytickom charakterizovaní ich skupinového zloženia a pri preparatívnej selektívnej separácii jednotlivých frakcií tavitelných látok. Pri oddeľovaní tuhých zložiek zo živíc sa použitie rozpúšťadiel spomína len ojedinele v súvislosti s možnosťou filtrácie. Ukazuje sa však, že pri pyrolýznych živiciach s vyšším obsahom tuhých zložiek nemožno technologicky úspešne uplatniť ani filtráciu, ani bežné spôsoby extrakcie.

Použitie čistých rozpúšťadiel alebo ich definovaných zmesí k príprave roztokov má výhodu v tom, že sa pracuje s látkami s definovanými vlastnosťami. Pri opakovanom použití rozpúšťadiel na prípravu roztokov pyrolýznych produktov a ich regenerácií destiláciou sa táto výhoda stráca, pretože pri destilácii prechádzajú do rozpúšťadiel aj prchavejšie zložky z rozpúšťanej látky a

pri opakovaní regenerácie sa obsah týchto látok v rozpúšťadlách postupne zvyšuje.

Pre tento prípad sa ukazuje výhodnejšie použiť zmesné rozpúšťadlo, ktoré už obsahuje zložky shodné s látkou — prchavou frakciou čisteného pyrolýzneho produktu a pri regenerácii udržiavať obsah týchto zložiek na stálenej úrovni.

Okrem uvedeného prednosťou rozpúšťadla s uvedenými vlastnosťami môže byť podstatne nižšia cena ako cena čistých rozpúšťadiel.

Experimentálne sa zistilo, že pri dodržaní uvedených zásad vo výbere rozpúšťadiel a rešpektovaní obmedzení zodpovedajúcich povahe čisteného pyrolýzneho produktu a východiskového obsahu jeho tuhej zložky dá sa pripraviť roztok živice zbavený prevládajúceho podielu tejto zložky a oddestilovaním rozpúšťadla živica so zbytkovým obsahom tuhého podielu pod 1 %.

Ukázalo sa, že úpravu ťažkých pyrolýznych olejov a živíc a zníženie obsahu ich nerozpustných zložiek možno podľa tohoto vynálezu uskutočniť tak, že ťažký pyrolýzny olej alebo živica sa rozpustí v 1 až 10-násobku hydrogenovaného oleja alebo pracieho oleja alebo ich zmesi a pripravený roztok sa zbaví prevládajúcej časti nerozpustného podielu sedimentáciou v odstredivke a potom sa rozpúšťadlo odstráni destiláciou. Hydrogenovaný olej predstavuje technické rozpúšťadlo získané kryštalizačnou úpravou destilačného zvyšku po destilácii hydrogenačne rafinovaného koksárenského benzolu. Prací olej je frakcia kamenouhoľného dechtu destilujúca medzi 230 až 300 °C.

Použitie hydrogenovaného oleja, alebo pracieho oleja, alebo ich zmesi ako rozpúšťadla pyrolýznych olejov, živíc alebo frakcii čiernouhoľného dechtu na prípravu roztokov pre odcentrifugovanie — sedimentačné — ich tuhých podielov má viac výhod. Predovšetkým tieto rozpúšťadlá sú pre prevážny podiel ťažkých pyrolýznych splodín dobrými rozpúšťadlami. Pritom mierne podporujú agregáciu čistočiek odstraňovanej látky a tým uľahčujú jej usadzovanie. Nízka tenzia pár a pomerne vysoké teploty varu sú výhodné pre udržanie rizika požiaru pri odstredzovaní na prijateľnej úrovni.

Na druhej strane umožňujú destilačné odstraňovanie rozpúšťadla po odstránení tuhých látok. Regenerácia oddestilovaného rozpúšťadla pre opätovné použitie sa dá jednoducho zaistiť čiastočným vymrazením tak, aby sa pri opakovanom použití zachovalo jeho približné zloženie. Okrem uvedeného technické a zmesné rozpúšťadlá sú lacnejšie ako individuálne rozpúšťadlá.

Z rôznych separačných metód sa pri odstránení tuhých zložiek z pyrolýznych produktov ukazuje výhodným sedimentačné odstredzovanie. Filtrácia ani v odstredivke nevedie k priaznivému výsledku pre rýchlu tvorbu prakticky nerozpustného koláča. Extrakcia je spojená s uvoľňovaním čiasto-

čiek tuhej látky do extrakčných roztokov, to znamená, že problém extrakcie je v podstate shodný s problémami filtrácie.

Množstvo rozpúšťadla oproti množstvu čistenej pyrolýznej látky musí spĺňať požiadavky nízkej viskozity a hustoty, možnosti odstredzovania pri nízkej alebo málo zvýšenej teplote s dosiahnutím dostatočného separačného účinku a požiadavky zvládnutelosti destilačného odstránenia rozpúšťadla bez negatívneho vplyvu na ďalšiu spracovateľnosť živíc. Okrem toho pri požiadavke dostatočného zriedujúceho účinku rozpúšťadla, vystupuje tu protichodná požiadavka na minimalizáciu množstva rozpúšťadla, ktoré treba po separácii tuhých podielov zo živice odstrániť pri minimálnom vynaložení energie a priaznivom technologickom využití objemových kapacít destilačných zariadení.

Prípravu roztokov pyrolýznych produktov a odstraňovanie ich nerozpustných zložiek podľa tohoto vynálezu demonštrujú nasledujúce príklady:

Príklad 1

100 g ťažkého pyrolýzneho oleja sa rozpustilo v 300 ml hydrogenovaného oleja. Z pripraveného roztoku sa do kyviet laboratórnej odstredivky nadávalo po 50 ml. Po polhodinovom odstredzovaní pri 3 000 otáčkach/min sa na dne kyviet usadila podstatná časť tuhých zložiek z odstredzovaného roztoku. Zbytok častíc bol rozptýlený v pohyblivej vrstve, v ktorej ich koncentrácia smerom k hladine patrne klesala. Vrstva rozpúšťadla tesne pod hladinou bola číra. Odsatím vrchnej vrstvy sa získalo 50 až 60 percent roztoku len so stopovou prímесou tuhej látky. Oddestilovaním rozpúšťadla sa regeneruje vyčistený pyrolýzny olej.

Príklad 2

Postupovalo sa podobne ako v príklade 1 s tým rozdielom, že východiskový roztok sa pripravil rozpustením 200 g ťažkého pyrolýzneho oleja v 200 ml hydrogenovaného oleja. V tomto prípade sa ukázalo potrebným odstredzovaný roztok predohriať. Počiatočná teplota sa zvolila 60 °C.

Príklad 3

Postup bol podobný ako v príklade 1. Použil sa však zriedený roztok ťažkého pyrolýzneho oleja v desaťnásobnom množstve rozpúšťadla. Usadzovanie čistočiek tuhej látky bolo účinné. Pri regenerácii sa však muselo oddestilovať veľké množstvo rozpúšťadla.

Príklad 4

20 kg ťažkého pyrolýzneho oleja s obsahom 2,47 % tuhých zložiek sa rozpustilo v

80 l hydrogenovaného oleja. Roztok sa odstreďoval v kontinuálnej odstredivke pri 8 000 otáčkach/min a pri prietoku 0,8 l za minútu. Z odstredených roztokov sa oddesťovalo rozpúšťadlo a prchavé zložky východiskovej suroviny. Získaný destilačný zbytok cca 10 kg obsahoval 0,9 % tuhých prímiesí.

Príklad 5

Postupovalo sa podobne ako v príklade 4, s tým rozdielom, že sa pripravil roztok 20 kilogramov ťažkého pyrolýzneho oleja v 40 litroch hydrogenovaného oleja, ďalší postup aj výsledky sa približne zhodujú s príkladom 4.

Príklad 6

Postupovalo sa ako v príklade 1, s tým rozdielom, že namiesto hydrogenovaného oleja sa použil prací olej. Výsledky sa zhodujú s príkladom 1.

Príklad 7

Postupovalo sa podobne ako v príklade 4, s tým rozdielom, že namiesto hydrogenovaného oleja sa použil prací olej. Výsledky sa zhodujú s príkladom 4.

Príklad 8

Postup bol podobný ako v príklade 4. Namiesto hydrogenovaného oleja sa však použila zmes 40 l hydrogenovaného oleja a 40 l pracieho oleja.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob úpravy ťažkých pyrolýznych olejov a živíc znížením obsahu ich nerozpustných zložiek vyznačený tým, že ťažký pyrolýzny olej, alebo živica sa rozpustí v 1 až 10-násobku hydrogenovaného oleja, alebo

pracieho oleja, alebo ich zmesí a pripravený roztok sa zbaví prevládajúcej časti nerozpustného podielu odstredením v sedimentačnej odstredivke a potom sa rozpúšťadlá odstránia destiláciou.