

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

251525
(11) (B1)

(22) Prihlášené 04 06 85
(21) (PV 3978-85)

(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.,
VALČÁK LADISLAV, FRKÁŇ JÚLIUS ing., SVIT

(54) **Spôsob odstraňovania nežiadúcich tuhých zložiek z ťažkých pyrolýznych olejov, živíc, alebo ťažkých frakcií dechtov**

1

2

Spôsob odstraňovania nežiadúcich tuhých zložiek z ťažkých pyrolýznych olejov, živíc, alebo ťažkých frakcií dechtov pre prípravu náročných uhlíkových výrobkov, ako napr. ihličkový koks, uhlíkové vlákna a i. Spôsob je charakterizovaný tým, že východiskový pyrolýzny olej, živica, alebo ťažké frakcie čiernouhoľných dechtov sa rozpustia v 1 až 10-násobnom množstve rozpúšťadiel, ktorými sú tekuté aromatické uhľovodíky, ich homológy, étery, ketóny, alebo nízkosubstituované chlórderiváty, alebo ich zmesi. Potom sa rozsuspendované zložky z roztokov odstránia odstreďovaním v sedimentačnej odstredivke pri rýchlosti 2 000 otáčok za minútu. Nakoniec sa destiláciou odstráni použité rozpúšťadlo, obsah nežiadúcich tuhých zložiek v upravovanej živici klesne oproti pôvodnému o 60 %.

Predmetom tohoto vynálezu je spôsob odstraňovania nežiadúcich tuhých zložiek z ťažkých pyrolýznych olejov, živíc, alebo ťažkých frakcií dechtov pre prípravu náročných uhlíkových výrobkov.

Ťažké pyrolýzne oleje a živice sú vedľajšími splodinami spracovania ropy, alebo niektorých jej podielov, alebo dechtov. Získavajú sa ako zvyšky po destilačnom oddelení ľahších, cennejších pyrolýznych produktov. To značí, že sú posledným vedľajším, resp. odpadným produktom radu chemických a 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 destiláciách sa tieto zložky koncentrujú a určujú vlastnosti destilačných zvyškov a možností ich spracovania.

Veľmi dôležitými nežiadúcimi zložkami ťažkých pyrolýznych produktov sú tuhé látky rozptýlené vo forme veľmi jemných častítočiek. Tieto sú tvorené hlavne popolovinami, jemnozrnným koksom a polokoksom. Ich obsah je jedným z rozhodujúcich faktorov určujúcich vlastnosti olejov, resp. živíc a limituje možnosti ich spracovania na náročnejšie výrobky.

Ťažké pyrolýzne splodiny sa s ohľadom na ich zloženie a teda i ich vlastnosti zužitkovávajú väčšinou neefektívne ako palivo, ďalej ako prímеси alebo náhražky asfaltov, alebo sa spracovávajú na rôzne druhy uhlíkových materiálov, alebo sa nezužívajú vôbec a hromadia sa na ekologicky nebezpečných skládkach. Len malá časť ťažkých pyrolýznych produktov sa spracováva na cennejšie druhy výrobkov ako napr. ihličkový koks, uhlíkové vlákna a i.

Požiadavky náročnejších výrob. na nízky obsah tuhých zložiek v pyrolýznych olejoch a živiciach sa doteraz riešia väčšinou výberom vhodného oleja, alebo živice bez obsahu tuhých zložiek, alebo s ich nízkym obsahom, ktorý alebo neruší spracovanie alebo sa dá upraviť — znížiť na únosnú mieru.

Zníženie obsahu tuhých zložiek sa dá v princípe zaistiť rôznymi metódami využívajúcimi sedimentáciu, filtráciu, extrakciu a i. Každá z týchto metód môže prirodzene viesť k určitému zníženiu obsahu tuhých zložiek. Ich praktická aplikácia pre špeciálny prípad odstraňovania tuhých zložiek z ťažkých pyrolýznych olejov a živíc, resp. dechtov však naráža na mnohé technické prekážky a obmedzenia hornej hranice obsahu nečistôt, prí ktorej sa spracovávaný ťažký pyrolýzny produkt dá ešte upravovať.

Technické problémy vyplývajú z vlastností oddeľovaných látok a systémov. Predovšetkým pyrolýzne oleje a živice, resp. smoly sú za normálnej teploty veľmi viskózne látky. Ďalej častice tuhých zložiek v živiciach sú veľmi malé. Ich priemer sa po-

hybuje v širokom rozmedzí okolo 10 μm . Okrem toho je malý aj rozdiel medzi hustotami tuhých častíc a tekutých, resp. tavitelných zložiek pyrolýznych olejov alebo živíc.

Tieto vlastnosti sťažujú alebo znemožňujú úspešné použitie separačných postupov a znižujú dosiahnuteľný účinok oddeľovania. Filtráciu a sedimentáciu, resp. odstredovanie možno uskutočňovať len pri zvýšenej teplote. Pri extrakcii dochádza k uvoľňovaniu tuhých častíc do extrakčného roztoku. Preto vlastná extrakcia musí byť doplnená ďalšími spôsobmi separácie. Takýto postup našiel širšie uplatnenie len v analytickom prevedení. V preparatívnom, resp. technologickom uplatnení nadobudla doteraz prakticky význam len filtrácia obmedzená na použitie živíc s nízkym obsahom tuhých látok.

Napriek uvedeným obmedzeniam sa podarilo nájsť spôsob odstránenia podstatnej časti tuhých zložiek z pyrolýznych olejov, živíc alebo ťažkých frakcií čiernouhoľných dechtov.

Ukázalo sa, že nežiadúce tuhé zložky z ťažkých pyrolýznych olejov, živíc alebo z ťažkých frakcií čiernouhoľného dechtu pre prípravu náročných uhlíkových výrobkov možno podľa tohoto vynálezu odstrániť tak, že východiskový čistený pyrolýzny olej, živica alebo ťažká frakcia dechtu sa rozpustí v 1 až 10-násobnom množstve rozpúšťadiel, ktorými sú tekuté aromatické uhľovodíky ich homológy, étery, ketóny alebo nízko-substituované chlórderiváty alebo ich zmesi a potom sa rozsuspendované nerozpustné zložky z roztokov odstránia odstredovaním v sedimentačnej odstredivke pri rýchlosti nad 2 000 obrátok za minútu a nakoniec sa destiláciou odstráni použité rozpúšťadlo.

Popísaný postup je snadno uskutočniteľný a zaisťuje pokles obsahu tuhých zložiek v živici pod 1 %. Pritom častice s priemerom nad 10 μm sa odstránia prakticky úplne. Okrem toho metóda rozširuje škálu použiteľných pyrolýznych surovín tým, že k popísanému čisteniu možno použiť pyrolýzne suroviny s pôvodným obsahom tuhých zložiek do 10 % a pri opakovanom odstredovaní aj s vyšším obsahom nečistôt.

Pri voľbe podmienok odstraňovania tuhých zložiek sa musia zohľadniť niektoré osobitosti vo vlastnostiach oddeľovaných látok a systémov. Týka sa to predovšetkým výberu rozpúšťadiel a podmienok prevedenia jednotlivých operácií tak, aby sa dosiahol žiadúci stupeň separácie bez negatívneho vplyvu na ďalšiu spracovateľnosť živíc na žiaduce výrobky.

Predovšetkým zvolené rozpúšťadlá alebo zmes rozpúšťadiel musia spĺňať viaceré požiadavky:

— musia rozpúšťať prevládajúci podiel žiadúcich látok z pyrolýznych surovín,

- pripravené roztoky majú mať nízku hustotu,
- roztoky musia mať relatívne nízku viskozitu aby sa dali odstreďovať pri normálnej alebo len málo zvýšenej teplote,
- majú byť málo horľavé a pri podmienkach odstreďovania málo prchavé,
- musia sa po odstreďovaní dať zo živice pred jej ďalšou úpravou odstrániť a regenerovať,
- nemajú byť korozívne a nemajú reagovať so zložkami čistených látok,
- nemajú byť jedovaté — zdraviu škodlivé,
- majú byť dostupné a lacné.

Vymenované kritéria apriórne vylučujú použitie niektorých skupín rozpúšťadiel. Alifatické uhľovodíky a opačne aj silne polárne látky nerozpúšťajú ťažké podiely pyrolýznych produktov a v použitých rozpúšťadielach môžu byť prítomné len v malých množstvách ako prímеси.

Halogenované uhľovodíky nespĺňajú požiadavku nízkej hustoty. Zložitejšie rozpúšťadlá nespĺňajú viaceré kritéria, ako napr. požiadavky nízkej viskozity roztokov, nízkej hustoty, inertnosti voči pyrolýznym živiciam, ľahkej odstrániteľnosti z roztokov po odstreďovaní tuhých zložiek a i. Okrem toho je aj použitie ľahkých aromatických uhľovodíkov obmedzené vysokou prchavosťou a rizikom požiaru, resp. výbuchu. Vylučovacím postupom takto možno dospieť k výberu rozpúšťadiel podľa predmetu tohoto patentu.

Experimentálnemu štúdiu rozpustnosti ťažkých pyrolýznych látok a produktov ich ďalších úprav i rozpustnosti ich rôznych podielov bolo doteraz venované veľa pozornosti z hľadiska analytického využitia i teoretickej interpretácie výsledkov. Tieto štúdiá sú orientované prevažne na hodnotenie selektívnej rozpustnosti rôznych zložiek pyrolýznych olejov a dechtov v ľahkých rozpúšťadielach alebo v ich definovaných zmesiach. Ojedinelé práce zamerané na technologické využitie podobných roztokov — v ľahkých rozpúšťadielach — sa orientujú na selektívne rozdelenie rôznych rozpustných tavitelných zložiek živíc.

Využitie roztokov ťažkých pyrolýznych produktov v spojení s centrifugovaním pre odstránenie ich tuhých zložiek nebolo doteraz popísané.

Pomer množstva rozpúšťadiel oproti množstvu čistených látok je určovaný podobnými požiadavkami ako určenie druhu rozpúšťadla, t. j. úsilím po znížení viskozity a hustoty roztokov, prevediteľnosti odstreďovania s požadovaným efektom pri nízkych teplotách a zvládnuteľnosti odstránenia rozpúšťadiel bez negatívneho ovplyvnenia ďalšej spracovateľnosti živíc. Okrem toho vystupuje tu potreba optimalizácie protichodných požiadaviek na dosiahnutie vysokého zriedujúceho účinku rozpúšťadiel a priaznivého výsledku separácie oproti po-

žiadavkám na priaznivé využitie kapacít technologických zariadení a na minimalizáciu rozpúšťadiel, ktoré treba po prevedení separácie zo živice odstrániť destiláciou.

S ohľadom na rôznorodosť látok, ktoré pre aplikáciu navrhovaného postupu čistenia prichádzajú do úvahy, treba pre každú surovinu určiť optimálne množstvo rozpúšťadiel osobitne.

Spôsob odstraňovania tuhých zložiek z pyrolýznych olejov a živíc alebo z ťažkých frakcií čiernouhoľného dechtu demonštrujú nasledujúce príklady:

Príklad 1

100 g ťažkého pyrolýzneho oleja sa rozpustilo v 300 ml toluénu. Z pripraveného roztoku sa do kyviet laboratórnej odstredivky nadávalo po 50 ml. Po polhodinovom odstreďovaní pri 3 000 otáčkach/min sa na dne kyviet usadila podstatná časť tuhých zložiek z odstreďovaného roztoku.

Ďalšie podiely napriek zreteľnému posunu čiastočiek v odstredivom poli vytvárali rozptýlenú vrstvu, v ktorej hustota tuhých čiastočiek smerom k hladine patrne klesala. Táto vrstva zaberala značnú časť objemu roztoku a pri pohybe roztoku dochádzalo k jej zamiešavaniu. Odsatím vrchnej vrstvy sa dá získať cca 50 až 60 % roztoku s veľmi malou prímесou tuhej látky.

Odpad nevyčisteného roztoku je pri tomto prevedení veľmi vysoký. Pri odstreďovaní s otvorenými kyvetami došlo k patrnému úbytku rozpúšťadla. Z toho treba vyvodíť, že používanie ľahších prchavých rozpúšťadiel je z hľadiska možnosti požiaru pri odstreďovaní rizikové.

Príklad 2

Postupovalo sa podobne ako v príklade 1 s tým rozdielom, že k príprave roztoku živice sa použili rôzne rozpúšťadlá:

- a) xylén,
- b) benzén,
- c) anizol,
- d) fenetol,
- e) acetofenón,
- f) tetralín,
- g) zmes:
 - tetralínu — 90 % a
 - ťažkého benzínu — b. v. 140 až 170 °C; 10 %,
- h) zmes:
 - tetralínu 90 % a
 - chlórbenzenu 10 %,
- i) zmes:
 - tetralínu 80 % a
 - naftalénu 20 %.

Roztoky živice v uvedených rozpúšťadielach sa pri odstreďovaní chovali podobne ako v príklade 1, s tým, že rozpúšťadlá menej prchajú; zvýšenie hustoty sa premietne v

spomalení sedimentácie čiaštočiek tuhej zložky.

Zmes: tetralín-naftalén je modelom regenerovaného, čiastočne vyčisteného rozpúšťadla, v ktorom sa nachádza časť prchavého podielu z pyrolýzneho oleja po predchádzajúcom použití rozpúšťadla.

Príklad 3

Ťažký pyrolýzny olej v množstvách a) 100 g sa rozpustí v rôznych množstvách tetralínu v pomeroch na 100 g oleja:

- a) 100 ml,
- b) 200 ml,
- c) 300 ml,
- d) 500 ml,
- e) 1 000 ml,
- f) 50 ml.

Roztoky sa odstreďovali ako v príklade 1. Problémy s pomalou sedimentáciou sa pozorovali len v príkladoch a, f. Zmes f sa musela pred odstreďovaním ohrievať. Zvoľila sa počiatočná teplota 60 °C. Usadzovanie zriedených roztokov bolo účinné. Výťažok po odparení rozpúšťadiel bol samozrejme nízky, čo nezodpovedá požiadavkám pre technologické využitie.

Príklad 4

Po 20 kg ťažkého pyrolýzneho oleja s obsahom 2,47 % tuhých prímiesí sa rozpustilo:

- a) v 40 l tetralínu,
- b) 80 l tetralínu.

Roztoky sa odstreďovali v kontinuálnej odstreďovacej odstredivke pri 8 000 ot/min a prietoku 0,8 l/min. Z odstredených roztokov sa oddestiloval tetralín a prchavé zložky východiskovej suroviny.

Získané destilačné zbytky — cca 10 kg — — použiteľné pre ďalšie úpravy na náročné výrobky obsahovali menej ako 1 % tuhých zbytkov. Priebeh odstreďovania bol ľahšie zvládnuteľný pri zriedenejšom roztoku. Destilácia naopak v tomto prípade trvala dlhšie.

Príklad 5

Pripravila sa zmes 3 kg ťažkého pyrolýzneho oleja s obsahom tuhých častíc 2,47 % a 9 l tetralínu. Zmes sa odstreďovala na laboratórnej sedimentačnej odstredivke upravenej na prietokový systém pri rýchlosti 3 000 ot/min za dávkovania 80 ml/min. Potom sa z roztoku oddestilovalo rozpúšťadlo

a prchavé podiely živice. Destilačný zvyšok obsahoval menej ako 1 % tuhých podielov.

Príklad 6

Postupovalo sa ako v príklade 4, s tým rozdielom, že odstredivka bola upravená na filtráciu. Cez hrubšie sitá a tkaniny roztok prechádzal aj s rozsuspendovanou tuhou zložkou živice. Sitá s jemnými otvormi, napr. 12,5 μ m sa rýchle zanesli nepriepustným filtračným koláčom. Filtrácia v skúšanom systéme sa ukázala nepoužiteľná.

Príklad 7

Ťažký pyrolýzny olej s východiskovým obsahom 3,54 % tuhých zložiek sa rozpustil v dvojnásobnom množstve zmesí tetralínu 95 % a 5 % naftalénu. Zmesný roztok sa odstreďoval na kontinuálnej odstredivke pri rýchlosti 8 000 ot/min. Vysoký obsah tuhých zložiek vo východiskovom oleji spôsoboval pri tomto postupe vznik tvrdých kompaktných usadenín, ktoré sa pri odstreďovaní neúplne uvoľňovali a zhoršovali hermetičnosť bubna odstredivky.

Príklad 8

Postupovalo sa podobne ako v príklade 6. Na rozdiel od neho sa odstreďovanie previedlo na dvakrát, najprv pri rýchlosti 3 000 otáčok/min a potom pri zvýšenej rýchlosti 8 000 ot/min. Odstreďovanie týmto postupom viedlo po oddestilovaní k produktu s obsahom tuhých zložiek pod 1 %.

Príklad 9

Z ťažkého pyrolýzneho oleja z východiskovým obsahom 3,54 % tuhých prímiesí sa destiláciou pri teplote bahniska do 340 °C odstránili prchavé zložky. Destilačný zbytok predstavuje cca 60 %. Z tohoto sa 3 kg rozpustilo v 20 l tetralínu. Odstredenie a oddestilovanie rozpúšťadla viedlo k produktu s obsahom tuhých prímiesí pod 1 %. Pri použití roztoku 3 kg látky v 10 ml tetralínu bolo nutným roztok odstreďovať na dvakrát.

Príklad 10

3 kg čiernouhoľnej smoly sa obsahom cca 14 % nerozpustných zložiek včítane nerozpustných vysoko aromatických organických látok rozpustilo v 30 l tetralínu. Roztok sa dvakrát odstredil pri dávkovaní 80 ml/min a rýchlostiach 4 000 a 8 000 otáčok za minútu. Obsah tuhých zložiek po odparení rozpúšťadla bol približne 1 %.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob odstraňovania nežiadúcich tuhých zložiek z ťažkých pyrolýznych olejov, živíc, alebo ťažkých frakcií dechtov pre prípravu náročných uhlíkových výrobkov vyznačený tým, že východiskový čistený pyrolýzny olej, živica, alebo ťažká frakcia dechtu sa rozpustí v 1 až 10-násobnom množstve rozpúšťadiel, ktorými sú tekuté aromatické uhlo-

vodíky, ich homológy, étery, ketóny, alebo nízko substituované chlórderiváty, alebo ich zmesi a potom rozsuspendované nerozpustné zložky sa z roztokov odstránia odstredovaním v sedimentačnej odstredivke pri frekvencii otáčania nad $2\,000\text{ min}^{-1}$ a nakoniec sa destiláciou odstráni použité rozpúšťadlo.