



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

256171
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
B 01 D 17/05

[22] Prihlášené 03 02 87
[21] (PV 1191-86.O)

[40] Zverejnené 13 08 87

[45] Vydané 15 11 88

(75)
Autor vynálezu

TRUBAČ KAROL ing., BRATISLAVA,
MACHO VENDELÍN prof. ing. DrSc., člen korešpondent SAV,
PARTIZÁNSKE, BAXA JOZEF doc. ing. CSc., KOPERNICKÝ IVAN RNDr.
ing. CSc., HUBA FRANTIŠEK ing., SVENTEK JÁN ing., KACHÚT DANIEL
ing., HORVÁTH JOZEF ing., BRATISLAVA

(54) Spôsob spracovania slopových materiálov

1

Slopové materiály z petrochemických a rafinérskych výrobní pozostávajúce hlavne z ťažkorozložiteľnej emulzie, spravidla s prevahou emulzie typu o/v, sa spracovávajú tak, že na 1 hmot. časť slopového materiálu sa za miešania pri teplote 15 až 98 °C pridá celkom 0,03 až 1,2 hmot. časti zmesi síranu amónneho a/alebo zmesi najmenej jednej karboxylovej kyseliny C₁ až C₄ s vedľajším produktom z katalytickej oxidácie cyklohexánu na cyklohexanol a cyklohexanón a/alebo jeho zmes najmenej s jednou minerálnou kyselinou (H₂SO₄, H₃PO₄, HCl). Z modifikovaného slopového materiálu sa odstránia mechanické nečistoty a slopový materiál sa rozdelí. Vodná vrstva sa odpúšťa do odpadných vôd a organická, resp. prevážne organická vrstva sa spaľuje priamo alebo sa mieša s vykurovacími olejmi, prípadne sa vedie do prvotného spracovania ropy.

2

Vynález sa týka spôsobu spracovania slopových materiálov rafinérskych a petrochemických výrobní, obsahujúcich organické zlúčeniny, najmä uhľovodíky, ďalej vodu, hlavne vo forme ťažkorozložiteľných emulzií, spravidla s prevahou emulzií typu o/v a so zvýšenou alkalitou, ako aj s prímiesami stabilizujúcimi emulzie, s využitím ďalších vedľajších produktov petrochemických a organochemických procesov.

V petrochemických závodoch odpadajú slopné materiály, ktoré nezriedka obsahujú až 70 % vody, pričom vytvárajú zvlášť stabilné emulzie, spravidla typu o/v, ktoré sa len veľmi ťažko dajú technicky využiť. Takéto slopové materiály bývajú s vysokým obsahom zásaditých, resp. alkalických látok, komplexných zlúčenín, napr. z likvidácie komplexov chloridu hlinitého, často s vysokým obsahom ťavých látok, takisto stabilizujúcich emulziu. Ak sa takéto emulzie slopov z petrochemických a rafinérskych výrobní zmiešajú s ropnými uhľovodíkmi, vytvoria s nimi novú, ale takisto stabilnú emulziu. Nezriedka si vyžadujú technicky a najmä energeticky náročnú likvidáciu. Použitie rozsadzovacieho ohrevu v nádržiach je pomerne málo účinné, podobne ako aj pridávanie komerčne dostupných deemulgátorov.

Vysoká štruktúrna viskozita takýchto „petrochemických“ slopov znemožňuje ich čerpanie, vysoký obsah vody ekonomické spaľovanie. Možno ich spaľovať — obvykle len v spaľovniach odpadov. Nestačí na rozvrstvenie, či roztrávenie emulzií, odstránenie vody odstredovaním ani použitie prísad 0,01 až 5 % hmot. častí kyselín (kyselina sírová, kyselina chlorovodíková, kyselina octová, kyselina citrónová) podľa čs. autorského osvedčenia 212 353. Navyše je zapotreby aplikovať inhibítory a ďalšie antikorozívne príslady.

Rozrušenie vodných emulzií metódou elektroneutralizácie [autorské osvedčenie ZSSR 947 068; Bjul. izobret., č. 28 (1982)] síce umožňuje dosiahnuť dostatočnú účinnosť vyčistenia vody od ropných a ďalších organických nečistôt, ale si vyžaduje osobitné zariadenie a značnú spotrebu elektrickej energie.

Avšak podľa tohoto vynálezu spôsob spracovania slopových materiálov, najmä z petrochemických a rafinérskych výrobní, obsahujúcich organické zlúčeniny, najmä uhľovodíky, vodu, hlavne vo forme ťažkorozložiteľných emulzií, spravidla s prevahou emulzie typu o/v so zvýšenou alkalitou, prímiesami stabilizujúcimi emulzie, ako aj mechanickými nečistotami je taký, že na 1 hmot. časť slopového materiálu na obrátenie typu emulzie, jej rozloženie, dosiahnutie tekutosti a oddelenie podstatnej časti vody sa pri teplote 10 až 98 °C jednorázove alebo po častiach, spravidla za intenzívneho miešania pridá celkom 0,03 až 1,2 hmot. častí zmesi pozostávajúcej zo síranu amón-

neho a najmenej jednej karboxylovej kyseliny C₁ až C₄ a/alebo najmenej jednej minerálnej kyseliny a/alebo vedľajšieho produktu z katalytickej oxidácie cyklohexánu na cyklohexanol a cyklohexanón, izolovaného ako destilačný zvyšok zo stupňa „hydrolyzácie“ o číslе kyslosti 100 až 350 mg KOH/g a číslе zmydelnenia 250 až 500 mg KOH/g a takto modifikovaný slopový materiál sa rozdelí odstredovaním a/alebo usadzovaním.

Výhodou spôsobu podľa tohoto vynálezu vysoká účinnosť odvodnenia v prevedení technicko-ekonomicky prakticky nezužiteľného odpadu do tekutej, ľahko manipulovateľnej formy, pri ktorom sa bežne oddelí až 95 % vody.

To sa dosiať nepodarilo žiadnymi deemulgátormi a ani známymi postupmi odvodnenia slopov. Získaný organický produkt je málo viskózný, ľahko čerpatelný. Po pridaní ropných uhľovodíkov netvorí s nimi emulzie. Aplikované príslady predstavujú technicky málo zúžitkovávané vedľajšie produkty. Výhodou je tiež synergizmus vedľajších produktov z katalytickej oxidácie cyklohexánu s vedľajšími „kyslými“ produktami iných organickochemických procesov ako aj s anorganickými kyselinami a zvlášť síranom amónnym. U tohto sa využíva nielen vysoká „deemulgačná“ účinnosť, ale aj pozitívny, antikorozívny účinok jeho prímies v modifikovaných slopoch, používaných hlavne na palivárske účely. Pritom väčšina pridávaných komponentov sa nestráca, ale zúžitkováva vo vydelenej organickej fáze.

Vedľajší produkt z procesu katalytickej oxidácie cyklohexánu na cyklohexanol a cyklohexanón izolovaný ako destilačný zvyšok, zbavený časti vody z hydrolyzačnej kolóny výroby cyklohexanolu, resp. cyklohexanónu máva číslо kyslosti v rozsahu 100 až 350 mg KOH/g, najčastejšie však 250 ± 30 mg KOH/g; číslо zmydelnenia 250 až 500 mg KOH/g, najčastejšie však 400 ± 30 mg KOH/g; vody 4 až 10 % hmot.; bromové číslо 5 až 35 g Br/100 g a hydroxylové číslо 2 až 8 % hmot. OH. Spravidla obsahuje pod 0,02 % hmot. kobaltu vo forme zlúčenín kobaltu ako aj stopové množstvá iných kovov. Ich prítomnosť nie je na závädu, ba pri aplikácii modifikovaných slopov pre palivárske účely sa využíva ich pozitívny účinok na horenie („katalyzátor horenia“).

Ako vhodný vedľajší produkt z organochemických výrob obsahujúci najmenej jednu karboxylovú kyselinu C₁ až C₄, prichádza do úvahy najmä destilačný zvyšok z regenerácie kyseliny octovej, resp. rektifikácie vinylacetátu vo výrobní vinylacetátu katalytickou adíciou kyseliny octovej na acetylén, obsahujúci prevážne kyselinu octovú, ďalej acetanhydrid, etyléndiacetát a prípadne prímies ďalších organických zlúčenín. Najčastejšie obsahuje 65 ± 10 % kyseliny octo-

vej, 12 ± 5 % acetanhydridu, pričom zvyšok tvorí hlavne etylidéndiacetát. Patrí sem aj destilačný zvyšok z výroby kyseliny octovej, ako aj zmesi kyselín: mravčej, octovej a propionovej z výroby cyklohexanónu katalytickou oxidáciou cyklohexánu.

Ako minerálne kyseliny prichádzajú do úvahy hlavne kyselina trihydrogénfosforečná a kyselina sírová. Použiteľná, ale menej vhodná je kyselina chlorovodíková. Zvlášť vhodné je využiť odpadnú kyselinu sírovú z chemických výrobní, ako napríklad zo sušenia plynov. Prísady kyselín je však vhodné čo najviac znižovať, hlavne z dôvodov vedľajšieho, značného korozívneho účinku, radšej, pokiaľ stačí účinnosť, zvyšovať množstvá ostatných účinných komponentov.

Takým, okrem karboxylových kyselín je hlavne síran amónny, ktorý vzniká ako vedľajší produkt pri výrobe kaprolaktánu, ďalej metylmetakrylátu cez acetonkyánhydrín, v koksárňach ap. Spravidla si nevyžaduje rafináciu. Možno ho využiť nielen ako tuhý (práškový, kryštalický), ale tiež vo forme vodného roztoku, suspenzie vo vodnom roztoku, ale tiež v ďalších, hlavne v horľavých organických rozpúšťadlách. Dokonca je možné na uvedené účely využiť odpadajúce zmesi síranu amónneho s oligomérmi a ďalšími organickými kvapalnými až tuhými komponentami, z výroby metylmetakrylátu.

Spôsob podľa tohoto vynálezu sa najlepšie uskutočňuje diskontinuálne, môže sa však robiť polopretržite i nepretržite.

Ďalšie podrobnosti uskutočňovania spôsobu podľa tohoto vynálezu ako aj ďalšie výhody sú zrejmé z príkladov.

Príklad 1

V nádrži, naplnenej do dvoch tretín objemu štruktúrne viskóznym slopovým materiálom z petrochemického závodu, obsahujúcim 57,1 % hmot. vody, vytvárajúcej s organickými komponentmi, ako aj organokovovými zlúčeninami, alkáliami a ďalšími komponentmi, hlavne emulziu typu o/v s kľovitými nehomogenitami, ako aj so 7,9 % mechanických nečistôt sa jej obsah za miešania vyhrial na teplotu 65 °C. Nato sa pridalo na 1 hmot. časť slopového materiálu 0,85 hmot. častí vedľajšieho produktu z katalytickej oxidácie cyklohexánu na cyklohexanol a/alebo cyklohexanón, izolovaného ako destilačný zvyšok z varáka hydrolyzačnej kolóny po oddelení podstatnej časti vody (voda = 6,9 % hmot., číslo kyslosti = 256,3 mg KOH/g, číslo zmydelnenia = 412,8 mg KH/g, OH = 4,7 % hmot., bromové číslo = 23,1 g Br/100 g, obsah kobaltu vo forme zlúčenín = 0,01 % hmot., hustota pri 20 °C = 1 104 kg · m⁻³ a 0,05 hmot. častí destilačného zvyšku z regenerácie kyseliny octovej z výroby vinylacetátu, obsahujúca 73,1 % hmot. kyseliny octovej, 13,3 % h, ot. acetanhydridu, 11,3 % hmot.

etyléndiacetátu, prímеси živíc a vinylacetátu). Po 20 min. intenzívneho miešania sa nechal modifikovaný slopový materiál sedimentovať. Vytvorili sa dve vrstvy, pričom spodná, v podstate vodná vrstva sa odpustila do kanalizácie odpadných vôd a vrchná nízkoviskózna vrstva sa zbavila filtráciou mechanických nečistôt a využila sa ako palivo miesto ťažkého vykurovacieho oleja.

Príklad 2

Postupovalo sa podobne ako v príklade 1, len miesto 0,85 hmot. častí vedľajšieho produktu sa ho použije 0,45 hmot. častí a miesto 0,05 hmot. častí destilačného zvyšku z regenerácie kyseliny octovej z výroby vinylacetátu sa využije 0,02 hmot. častí technickej kyseliny sírovej zo sušenia plynov o konc. 83 % hmot. a 0,02 % hmot. síranu amónneho. Získaná vrchná nízkoviskózna vrstva sa zbavila mechanických nečistôt odstreďovaním a zmiešala sa v hmotnostnom pomere 1:5 s ľahkým vykurovacím olejom.

Príklad 3

Postupovalo sa podobne ako v príklade 2, len miesto 0,02 hmot. častí technickej kyseliny sírovej sa pridalo 0,03 hmot. častí zmesi kyselín mravčej, octovej a propionovej vo forme vodného roztoku z vypieracích vôd z výroby cyklohexanónu (kyslé vypieracie vody zo separátora DS-104 tohoto zloženia: kyselina mravčia = 3,8 % hmot., kyselina octová = 1,5 % hmot., kyselina propionová rovná sa 1,6 % hmot., cyklohexán = 0,1 % hmot., cyklohexanol = 0,15 % hmot., voda = 92,4 % hmot.). Po zbavení vrchnej vrstvy mechanických nečistôt sa toto zmiešalo v hmotnostnom pomere 1:3 s ťažkým vykurovacím olejom.

Príklad 4

Postupovalo sa podobne ako v príklade 2, len miesto 0,02 hmot. častí technickej kyseliny sírovej sa použije 0,02 hmot. častí destilačného zvyšku z regenerácie kyseliny octovej. Po dokonalom zamiešaní sa materiál rozdelí kontinuálnym odstreďovaním na jednotlivé fázy. Získaná olejová vrstva sa zmieša v hmotnostnom pomere 1:7 s ľahkým vykurovacím olejom.

Príklad 5

Postupovalo sa podobne ako v príklade 1, len miesto 0,85 hmot. častí vedľajšieho produktu z oxidácie cyklohexánu sa použije 0,15 hmot. častí zmesi síranu amónneho o konc. 67 % hmot. s organickými polymérmi a živíčovými prímесami a 0,01 hmot. častí a 0,44 hmot. častí zmesi karboxylových kyselín C₁ až C₃ z kyslých vôd z výroby cy-

klohexanónu zloženia (v % hmot.): kyselina mravčia = 3,8 %, kyselina octová = 1,6 %, kyselina propionová = 1,1 %, cyklohexán = 0,01 %, cyklohexanol = 0,12 %. Po dokonalom zamiešaní sa materiál rozdelí kontinuálnym odstredovaním na jednotlivé fázy. Získaná olejová vrstva sa zmieša v hmotnostnom pomere 1:6 s ťažkým vykurovacím olejom.

Príklad 6

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, zvyšku z regenerácie kyseliny octovej sa použije 0,02 hmot. časti síranu amónneho. Po dokonalom zamiešaní sa materiál rozdelí kontinuálnym odstredovaním na jednotlivé fázy. Získaná olejová vrstva sa zmieša v hmotnostnom pomere 1:5 s ťažkým vykurovacím olejom.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob spracovania slopových materiálov, najmä z petrochemických a rafinérskych výrobní, obsahujúcich organické zlúčeniny, najmä uhľovodíky, vodu, hlavne vo forme ťažkorozložiteľných emulzií, spravidla s prevahou emulzie typu o/v so zvýšenou alkalitou, prídavami stabilizujúcimi emulzie, ako aj mechanickými nečistotami, vyznačujúci sa tým, že na 1 hmot. časť slopového materiálu na obrátenie typu emulzie, jej rozloženie, dosiahnutie tekutosti a oddelenie podstatnej časti vody sa pri teplote 10 až 98 °C jednorázovo alebo po častiach, spravidla za intenzívneho miešania pridá celkom 0,03 až 1,2 hmot. častí zmesi pozostávajúcej zo síranu amónneho a najmenej jednej karboxylovej kyseliny a/alebo vedľajšieho produktu z katalytickej oxidácie cyklohexánu na cyklohexanol a cyklohexanón, izolovaného ako destilačný zvyšok zo stupňa „hydrolyzácie“ o číslе kyslosti 100 až 350 mg KOH/g a číslе zmydelnenia 250 až 500 mg KOH/g a takto modifikovaný slopový materiál sa rozdelí odstredovaním a/alebo usadzovaním.

2. Spôsob spracovania slopových materiálov podľa bodu 1, vyznačený tým, že síran amónny sa pridáva v tuhej forme a/alebo v podobe roztoku a/alebo suspenzie, prípadne s prísadami organických látok, s výhodou spolu s vedľajšími produktami z výroby metylmetakrylátu.

3. Spôsob spracovania slopových materiálov podľa bodu 1 a 2, vyznačujúci sa tým, že donórom najmenej jednej karboxylovej kyseliny je vedľajší produkt z výroby kyseliny octovej a/alebo vinylacetátu, obsahujúci 60 až 100 % kyseliny octovej a prípadne acetaldehydu, etylidénacetátu a vinylacetátu.

4. Spôsob spracovania slopových materiálov podľa bodu 1 až 3, vyznačujúci sa tým, že vhodnou minerálnou kyselinou je kyselina trihydrogénfosforečná, kyselina chlorovodíková a kyselina sírová, s výhodou odpadná kyselina sírová z chemických výrobní.

5. Spôsob spracovania slopových materiálov podľa bodu 1 až 4, vyznačený tým, že zo slopového materiálu sa prípadne prítomné mechanické nečistoty aspoň sčasti oddelia pred prídavom zmesi minerálnych kyselín a/alebo síranu amónneho s organickými vedľajšími produktami a karboxylovými kyselinami a/alebo po oddelení podstatnej časti vody, filtáciou a/alebo odstredovaním.

6. Spôsob spracovania podľa bodu 1 až 5, vyznačený tým, že po rozdelení slopového materiálu vrstva tvorená prevážne vodou sa odpúšťa do odpadných vôd a organická alebo prevážne organická vrstva sa spaľuje priamo alebo sa zmieša s vykurovacím olejom a/alebo sa vedie do prvého spracovania ropy.