

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

90196

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 23.02.74 (P. 169048)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.09.75

Opis patentowy opublikowano: 15.10.1977

MKP

C10g 25/02

Int. Cl.²

C10G 25/02

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej

Twórcy wynalazku: Ryszard Heropolitański, Aleksandra Obarska, Zbigniew Balik,
Józef Dorynek, Jan Guzik

Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Przemysłowej,
Warszawa (Polska)

Sposób regeneracji jonitów stosowanych do odkwaszania produktów naftowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób regeneracji jonitów stosowanych do odkwaszania produktów naftowych jak: oleje napędowe, transformatorowe, smarowe i inne.

Produkty naftowe uzyskiwane w stanie surowym z ropy naftowej jak również z olejów przepracowanych, zawierają pewne ilości związków o charakterze kwaśnym, znanych pod ogólną nazwą kwasów naftenowych. Są to przeważnie organiczne kwasy karboksylowe będące mieszaniną różnych rodzajów kwasów trudnych do rozdzielania. W kwasach tych wyodrębniono: kwas 4-metylopentanowy, kwas 5-metyloheksanowy, kwas 3-etylopentanowy, kwas cyklopentanokarboksylowy, kwas 2,3-dwumetylocyklopentanokarboksylowy i inne.

Po przepuszczeniu surowych produktów naftowych przez wymienniczkę jonową typu anionitu, kwasy naftowe zostają zatrzymane na anionicie i mogą być odzyskane w procesie regeneracji jonitu.

Zregenerowanie jonitu pracującego w środowisku niewodnym, a ponadto nie mieszającym się z wodą stwarza duże trudności w procesie regeneracji, którą również należy prowadzić unikając zawodnienia. Dotychczas znana była regeneracja jonitu pracującego w środowisku niewodnym np. przy jonitowym oczyszczaniu fenolu. W tym przypadku po przemyciu rozpuszczalnikiem niewodnym, właściwą regenerację jonitu przeprowadzono wodnymi roztworami alkaliów lub roztworami kwasów w zależności od rodzaju stosowanego jonitu.

Regeneracja jonitów stosowanych w procesach oczyszczania produktów naftowych stwarza dodatkowe trudności. Niektóre produkty naftowe, jak na przykład produkty z olejów przepracowanych, bądź też niektóre produkty po rafinacji kwaśnej, zawierają poza kwasami naftenowymi czy sulfonaftenowymi inne niezidentyfikowane substancje, które dodatkowo blokują grupy funkcyjne jonitów i wówczas zastosowanie jednego medium regeneracyjnego jest nie wystarczające.

Sposób według wynalazku polega na tym, że przed rozpoczęciem regeneracji jonitów przemycia się je rozpuszczalnikiem organicznym, na przykład acetonem, benzenem, benzyną lub innym, w którym rozpuszcza się odkwaszany produkt naftowy i w którym również rozpuszcza się rozpuszczalnik stosowany do przygotowywania kwaśnych bądź alkalicznych roztworów regeneracyjnych. Po odmyciu produktu naftowego zablokowany jonit traktuje się roztworem mineralnego bądź silnego kwasu organicznego w rozpuszczalniku niewodnym, który rozpuszcza oczyszczany produkt naftowy i w którym równocześnie te kwasy dysocjują.

Regenerację kwaśną prowadzi się z szybkością 1–6 objętości roztworu na objętość złoża na godzinę. Nadmiar kwasów usuwa się następnie przemywając czystym rozpuszczalnikiem, po czym przez złożę jonitu przepuszcza się 1–3 obj. (obj.) godz. alkoholowego lub wodno-alkoholowego roztworu wodorotlenku alkalicznego w ilości około 5 objętości roztworu na objętość złoża. Po regeneracji alkalicznej odmywa się wodorotlenek czystym alkoholem bądź z dodatkiem wody i wreszcie przemywa złożę jonitu rozpuszczalnikiem organicznym rozpuszczającym się w oczyszczanym produkcie naftowym. Korzystnie jest stosować takie same medium, które było użyte do odmywania produktów naftowych na początku cyklu.

W trakcie działania na zablokowany jonit roztworem niewodnym kwasów, następuje wyparcie słabych kwasów obsadzonych na jonicie z produktów naftowych i obsadzenie ich przez kwas mocniejszy. W tej operacji, jak stwierdzono, usuwane są również inne substancje blokujące grupy funkcyjne, które wraz z kwasami przechodzą do roztworu i są eluowane. Regenerację alkaliczną prowadzi się z kolei w celu odblokowania grup funkcyjnych zablokowanych grupami silnych kwasów.

Niektóre produkty naftowe są rozpuszczalne w alkoholach. W takich przypadkach jako medium do ich wmywania z jonitu można użyć tego samego alkoholu, który stosuje się do regeneracji w formie roztworu alkalicznego.

Jeżeli rozpuszczalnik produktu naftowego nie rozpuszcza kwasów bądź jeżeli te kwasy słabo w nim dysocjują wówczas produkt naftowy odmywa się jednym rozpuszczalnikiem, natomiast kwas, rozpuszcza się w innym, który z kolei rozpuszcza się w tym pierwszym rozpuszczalniku.

Jako rozpuszczalniki organiczne stosuje się niższe ketony, alkohole, węglowodory alifatyczne i parafinowe oraz ich mieszaniny.

W celu zmniejszenia zużycia rozpuszczalników sposobem według wynalazku część tych mediów wykorzystuje się w następnych cyklach regeneracyjnych. Kolejne medium przemywające dzieli się na części, jedną część kieruje się do odzysku rozpuszczalnika w znany sposób, a pozostałą używa się do przemywania jonitów w dalszych cyklach.

W sposobie według wynalazku wykorzystano zjawisko rozpuszczania się wodorotlenków metal alkalicznych w alkoholach przy równoczesnej ich dysocjacji. Zastosowanie alkoholowych roztworów alkalicznych na przykład wodorotlenku sodu czy potasu, jak również kwaśnych roztworów niewodnych, umożliwiło przeprowadzenie regeneracji jonitów bez konieczności przechodzenia do roztworów wodnych przed jej ukończeniem. Ma to zasadnicze znaczenie gdyż nawet małe ilości produktów naftowych utrudniają, a niekiedy wręcz uniemożliwiają przeprowadzenie regeneracji w roztworach wodnych.

Sposobem regeneracji według wynalazku jonit odzyskuje pełną zdolność wymienną i nadaje się do dalszego wykorzystania w procesie odkwaszania produktów naftowych. W trakcie regeneracji jonitu odzyskuje się dodatkowo cenne produkty – kwasy naftenowe znajdujące się w eluatach, które wydziela się zubożając te roztwory do odczynu słabo kwaśnego i przez następne rozcieńczenie wodą, powoduje ich rozdzielenie od roztworów.

P r z y k ł a d I. W przykładzie użyto surowy olej napędowy z regeneracji olejów przepracowanych o kwasowości 63 mg KOH/100 cm³. Olej ten przepuszcza się przez dwie kolumny pracujące szeregowo, wypełnione silnie zasadowym anionitem w formie wodorotlenowej. Olej przetłacza się przez kolumny do chwili, aż próbka oleju pobrana po kolumnie pierwszej będzie miała kwasowość zbliżoną do kwasowości produktu wyjściowego. Po uzyskaniu tego stanu, który dalej będzie nazywany „zablokowaniem” kolumnę pierwszą odstawia się do regeneracji jonitu. W dalszym ciągu produkcyjnym kolumna, która pracowała jako druga rozpoczyna pracę jako pierwsza a na jej miejsce zostaje podłączona kolumna świeżo zregenerowana.

W opisanym przykładzie wysokość słupa jonitów wynosiła 120 cm, szybkość zaś przepływu, 3 objętości na jedną objętość jonitu na godzinę. Uzyskano olej o kwasowości 0,29 mg KOH/100 cm³. Po zablokowaniu jonitów olej odmywano acetonem dozując go w ilości 2 razy po 1,5 objętości na jedną objętość jonitów, z szybkością 1,5 objętości na jedną objętość na godzinę. Następnie jonit przemywano 5% roztworem kwasu siarkowego w acetonie zawierającym 5% wody, w ilości 2 razy po 2 objętości na jedną objętość jonitów, przy czym drugą porcję rozpuszczalnika zwracano jako pierwszą do następnej regeneracji. Po przepuszczeniu kwaśnego roztworu acetonu, dozowano 2 objętości czystego acetonu.

Następnie prowadzono regenerację alkaliczną dozując do kolumny 4% roztwór wodorotlenku sodu w alkoholu metylowym. Ogółem przetłoczono przez jonit 4–6 objętości roztworu na jedną objętość jonitu z szybkością 2 objętości na objętość na godzinę.

Wyciek odbierano również w dwóch porcjach. Pierwszą porcję kierowano do wydzielenia kwasów naftowych, drugą natomiast stosowano jako pierwszą przy następnej regeneracji.

Po przepuszczeniu całej ilości roztworu wodorotlenku sodu, do kolumny dozowano 50% roztwór alkoholu metylowego w wodzie w ilości koniecznej do uzyskania obojętnego odczynu wycieku (około 8 objętości na 1

objętość), przy czym jak poprzednio, odbierano wyciek w dwóch porcjach. Z pierwszej porcji odzyskiwano alkohol przez rozdestylowanie, a drugą zawracano do regeneracji jonitu. Następnie przemywano jonit czystym acetonem w ilości 3 objętości na jedną objętość jonitu. Po tych operacjach jonity były gotowe do następnego cyklu odkwaszania.

Przykład II. W przykładzie użyto olej transformatorowy, po rafinacji kwasem siarkowym o kwasowości 54 mg KOH/100 cm³. Usuwanie kwasów prowadzono w sposób podobny jak w przykładzie I z tą różnicą, że zastosowano średnio-zasadowe wymiennicze jonowe. Uzyskano olej o kwasowości 0,17 mg KOH/100 cm³. Proces regeneracji prowadzono następująco: po zablokowaniu jonitów olej odmywano benzenem w sposób identyczny jak acetonem w przykładzie I. Następnie właściwą regenerację prowadzono 5% roztworem wodorotlenku sodu w alkoholu metylowym. Postępowano w sposób podobny jak w przykładzie I. Po regeneracji alkalicznej jonity przemywano 50% roztworem alkoholu metylowego w wodzie, do zaniku odczynu alkalicznego a następnie czystym acetonem w ilości 3 objętości na jedną objętość jonitu, podobnie jak w przykładzie I.

Przykład III. Odkwaszanie i regenerację wykonano identycznie jak w przykładzie II z tą różnicą, że przy regeneracji, do przemywania jonitów od ługu stosowano czysty alkohol zamiast 50% roztworu metanolu w wodzie.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób regeneracji jonitów stosowanych do odkwaszania produktów naftowych przez przemywanie i działanie na jonity roztworami alkalicznymi i kwaśnymi, z n a m i e n n y t y m, że zużyty jonit przemywa się rozpuszczalnikiem organicznym rozpuszczającym zasorbowane produkty naftowe, następnie przez złożę jonitu przepuszcza się z szybkością 1–6 obj. (obj.) godz. roztwór mocnych kwasów w rozpuszczalniku organicznym, kwasy odmywa się czystym rozpuszczalnikiem, po czym przemyte jonity traktuje się alkoholowym lub wodno-alkoholowym roztworem wodorotlenku alkalicznego podając roztwór z szybkością 1–3 obj. (obj.) godz., złożę przemywa się alkoholem lub roztworem wodno-alkoholowym do odczynu obojętnego lub słabo zasadowego i następnie przepuszcza rozpuszczalnik organiczny rozpuszczający produkty naftowe.
2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e r n y t y m, że jako rozpuszczalniki organiczne stosuje się niższe ketony, alkohole, węglowodory parafinowe i aromatyczne lub ich mieszaniny.
3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że w poszczególnych operacjach mycia stosuje się taki sam rozpuszczalnik organiczny rozpuszczający produkty naftowe.
4. Sposób według zastrz. 3, z n a m i e n n y t y m, że każdą procję rozpuszczalnika odmywającego dzieli się na dwie części, jedną kieruje do odzysku rozpuszczalnika w znany sposób, a pozostałą używa się do przemywania jonitów w następnych cyklach regeneracyjnych.

