



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

(61)

(23) Výstavná priorita
(22) Prihlášené 19 02 80
(21) PV 1118-80

(40) Zverejnené 31 12 80
(45) Vydané 31 06 82

(11) 208 333
(B1)

(51) Int. Cl. ³ C 10 M 11/00

(75)
Autor vynálezu

SALAČ LUMÍR dipl.tech., Praha; KOTEK JIŘÍ Ing., Bratislava; RUSS EVŽEN Ing.,
Praha; KOPERNICKÝ IVAN RNDr.Ing.CSc., REVÚS MILOŠ Ing., RUNA ALFRED Ing.,
NÁTER PAVEL Ing., JÁNOŠÍK ŠTEFAN Ing., POTISK JOZEF Ing.,
SUCHÁNEK VLASTIMIL Ing., ŠMÍD JAROSLAV Ing., SVENTEK JÁN Ing., Bratislava

(54) Spôsob regenerácie opotrebovaných uhľovodíkových zmesí

Vynález „Spôsob regenerácie uhľovodíkových zmesí“ rieši problém regenerácie opotrebovaných uhľovodíkových zmesí tak, aby sa im vrátili ich pôvodné vlastnosti.

Podstatou vynálezu je spôsob regenerácie dekarbonizovaných uhľovodíkových zmesí založený na rozdestilovaní zmesi na podiely vrúce do 360 °C, na olejové podiely s viskozitou pri 100 °C do 25 mm²/s a vákuový zvyšok. Olejové frakcie sa hydrogenujú a vákuový zvyšok sa extrahuje propánom a následne hydrogenuje. Za účelom lepšej funkcie extrakčnej kolony sa vákuový zvyšok môže miešať s extrakčným asfaltom, potom extrahovať propánom a následne hydrogenovať. Produkty po hydrogenácii sa ešte môžu dorafinovať absorpčnou hlinkou.

Vynález môže byť využitý v odbore spracovania ropy a ropných produktov.

Vynález sa týka spôsobu regenerácie opotrebovaných uhl'ovodíkových zmesí napr. opotrebovaných minerálnych olejov, alebo ich častí, predčistených na úroveň žiaducu pre optimálnu životnosť katalyzátora následného hydrorafinačného procesu, ktorý sa môže ešte doplniť o dorafinovanie hlinkou.

Vo všetkých priemyselných odvetviach sa na mazanie používajú rôzne uhl'ovodíkové zmesi, ktorých podstatnú časť tvoria minerálne oleje. Tieto uhl'ovodíky v prevádzkových podmienkach podliehajú stárnutiu a tepelnému rozkladu a sú rôznym spôsobom znečistené. Keď dosiahnú určitý stupeň znečistenia, musia sa vymieňať a opotrebované sa stávajú pre spotrebiteľa väčšinou balastom, pre ktorý nie je vhodné použitie. Nevhodný spôsob použitia týchto látok pre sekundárne účely, alebo ich vypúšťanie na skládky priemyselných odpadov môže spôsobiť ekologické ohrozenie krajiny a tým zhrôšenie životného prostredia.

Tiež spaľovanie opotrebovaných uhl'ovodíkových zmesí sa považuje za neefektívne a v niektorých štátoch je zákonom zakázané. Spoločnosť má záujem na ochrane životného prostredia a efektívnom využití týchto odpadov. Preto sa opotrebované uhl'ovodíkové zmesi zbierajú a regenerujú. Záujem spoločnosti vyžaduje zozbierať maximálne množstvo použitých uhl'ovodíkových zmesí a regenerovať ich. Terajšie technológie regenerácie sú však príliš nákladné, alebo nie sú dostatočne účinné.

V súčasnosti sú na regeneráciu opotrebovaných uhl'ovodíkových zmesí vo svete známe nasledovné technológie:

- 1/ Rafinácia kyselinou sírovou - tento postup zatiaľ v celosvetovom merítku prevláda. Produkty získané regeneráciou kyselinou sírovou sú kvalitné, ale nevýhodou tohoto procesu je vznik agresívnych kyslých odpadov, ktoré znečisťujú prostredie. Výťažky u týchto procesov sú asi 75 %.
- 2/ Extrakcia kvapalným propánom - procesy sú popísané v literatúre:
 - Dang Vu Quang a iní: Hydrocarbon Processing č. 12, 1976 str. 130 - 131
 - E. T. Cutler, Hydrocarbon Processing č. 5, 1976 str. 86
 - L. Bolton, Chem Oil Engineering, 3. júl 1978, 20 o
 - K. Staage a iní, Schmierungstechnik č. 10, 1973 str. 302
- 3/ Extrakcia so zmesou propánu, butánu a amoniaku
 - Pat. 80503 NSR.
- 4/ Kontaktovanie s kovovým sodíkom - proces je popísaný v Tribology International, október 1978 str. 306

Nedostatkom tohoto procesu je obtiažná manipulácia s kovovým sodíkom.

Nevýhodou uvedených procesov je vznik obtiažnych odpadov, vysoká energetická náročnosť, korózia výrobných zariadení, malý výkon a malá životnosť katalyzátora.

Vyššie uvedené nedostatky možno odstrániť, keď sa použije technológia podľa vynálezu, ktorá pozostáva z dekarbonizácie opotrebovaných uhl'ovodíkových zmesí roztokom kremičitanov alkalických kovov o hustote $1,035 \text{ kg/m}^3$ až $1,356 \text{ kg/m}^3$ ($5^\circ \text{ B}é$ až $38^\circ \text{ B}é$)

v množstve 0,1 % hmot. až 4 % hmot. pri teplote 10 °C až 100 °C s možným prídavkom etylalkoholu v množstve 0,05 % hmot. až 2 % hmot. Zo získaného dekarbonizovaného oleja oddestilujú podiely s bodom varu do 360 °C, zvyšok sa vákuove rozdestiluje na olejové frakcie a vákuový zvyšok. Olejové frakcie sa hydrogenujú a vákuový zvyšok extrahuje propánom a hydrogenuje.

Extrakcia sa robí pri teplotách 50 až 96 °C, pri hmotnostnom pomere propánu k oleju 3 : 1 až 10 : 1 a tlaku 3 až 4,3 MPa, alebo za účelom ľahšieho vynášania vylúčených nečistôt z reaktora sa vákuový zvyšok zmieša s extrakčným asfaltom napr. propánovým a potom sa extrahuje za hore uvedených podmienok.

Hydrogenácia olejových frakcií aj vákuového zvyšku po extrakcii sa robí za týchto podmienok: teplota od 200 °C do 400 °C, priestorová rýchlosť 0,5 m³/m³h až 3 m³/m³h a parciálny tlak vodíka 2,5 MPa až 7 MPa.

V prípade potreby je možné produkty po hydrogenácii ešte dorafinovať adsorpčnou hlinkou pri teplote 60 °C až 250 °C.

Postup sa vyznačuje vysokým výťažkom regenerátu. Toto je umožnené spojením dokonalejšej dekarbonizácie s následnými procesmi. Výhodou postupu podľa vynálezu je, že nevyžaduje spracovanie celého množstva dekarbonizovaného oleja na propánovej extrakcii, ale len zvyšku po vákuovej destilácii.

Príklad prevedenia:

Regeneroval sa opotrebovaný motorový olej postupom podľa vynálezu za týchto pracovných podmienok:

Dekarbonizácia:

Príklad 1:

Olej sedimentáciou zbavený hrubých mechanických nečistôt a vody sa zohrial na teplotu 80 °C, za miešania sa pridalo 1,6 % hmot. roztoku kremičitanov alkalických kovov (vodné sklo) o hustote 1319 kg/m³ (35° Bé). Po dokonalejšom zamiešaní sa olej nechal v pekeji sedimentovať pri teplote 80 °C. Sedimentáciou sa zmes rozdelila na spodnú vrstvu, v ktorej bol kremičitanokarbónový koagulát a v hornej vrstve bol dekarbonizovaný olej.

Príklad 1a:

Tento postup dekarbonizácie sa od príkladu 1 líši len tým, že súčasne s prídavkom roztoku kremičitanov alkalických kovov sa pridalo ešte 1,0 % hmot. etylalkoholu.

Vlastností pôvodného opotrebovaného oleja a vlastností oleja po dekarbonizácii podľa príkladu 1 a 1a sú v tabuľke č. 1.

Tabuľka č. 1

	Opotreb. olej po odstrán. hrubých mech. neč. a vody	Po dekarbonizácii		Po odestil. podielov vrúcich do 360 °C
		Príklad 1	Príklad 1a	
Viskozita 50 °C, mm ² /s	35,82	33,64	33,72	51,02
Viskozita 100 °C, mm ² /s	7,781	7,326	7,341	9,752
Viskozitný index	103	98	99	95
Bod tuhnutia °C	-36	-36	-32	-30
Bod vzplanutia °C PM	116	120	124	160
Bod vzplanutia °C OT	130	130	126	182
COT, % hmot.	1,31	0,37	0,33	0,43
Popol, % hmot.	0,52	0,15	0,16	0,17
Farba	čierna	čierna	čierna	čierna

Z tabuľky č. 1 vidieť, že účinnosť dekarbonizácie s prídavkom etylalkoholu je rovnaká, ako bez prídavku, preto ďalšie technologické operácie boli robené len s olejom spracovaným podľa príkladu 1.

Destilácia:

Po oddelení spodnej koagulatovej vrstvy vzniklej dekarbonizáciou sa z vrchnej olejovej vrstvy atmosfericky oddestilovali podiely vrúce do 360 °C a zvyšok sa vákuovo rozdestiloval, vlastnosti oleja po oddestilovaní podielov do 360 °C sú v tabuľke č. 1 a vlastnosti vákuových destilátov a vákuového zvyšku sú v tabuľke č. 2.

Tabuľka č. 2 Vlastnosti vákuových destilátov a destilačného zvyšku

	1. frakcia	2. frakcia	dest. zvyšok
Viskozita 50 °C, mm ² /s	32,82	64,04	
Viskozita 100 °C, mm ² /s	6,941	10,75	34,75
Viskozitný index	86	78	
Bod tuhnutia °C	-18	-14	
Bod vzplanutia °C	202	228	284
COT, % hmot.	0,17	0,22	3,68
Popol, % hmot.	0,007	0,007	0,72
Farba	4,5 ISO	5,5 ISO	čierna
Výťažok ^x , % hmot.	40	35	25

^x Výťažok na atmosferický zvyšok

Vákuové destiláty sa hydrogenovali a dorafinovali hlinkou, vákuový destilačný zvyšok sa extrahoval propánom, hydrogenoval a dorafinoval hlinkou. Hydrogenácia a dorafinovanie destilátov a vákuového zvyšku sa robilo za rovnakých podmienok.

Pracovné podmienky:

extrakcia propánom: teplota v kolone - hore 88 °C
- dole 75 °C

tlak v kolone	3,8 MPa
pomer oleja k propánu	1 : 7
hydrogenácia: teplota v reaktore	370 °C
parciálny tlak vodíka	4,8 MPa
priestorová rýchlosť	1 m ³ /m ³ h
dorafinácia hlinkou: teplota	150 °C
množstvo hlinky	3,0 % hmot.

Vlastnosti vákuového zvyšku po extrakcii propánom, hydrogenácií a dorafinovaní hlinkou sú v tabuľke č. 3. Vlastnosti destilátov po hydrogenácií sú v tabuľke č. 4 a po dorafinovaní hlinkou v tabuľke č. 5

Tabuľka č. 3 Vlastnosti vákuového destilačného zvyšku po extrakcii propánom, hydrogenácií a dorafinovanou hlinkou

	Po extrakcii propánom	Po hydrogenácií	Po dorafinovaní hlinkou
Viskozita 50 °C mm ² /s	206,1	212,4	202,09
- " - 100 °C mm ² /s	23,92	25,12	24,41
Viskozitný index	77	82	84
Bod tuhnutia, °C	-8	-4	-6
Bod vzplanutia °C	262	270	272
CCT, % hmot.	0,89	0,56	0,45
Popol, % hmot.	0,04	0,008	0,008
Farba podľa ISO	8	6	4
x Výtlačok, % hmot.	82	79	76

x Výtlačok na vákuový destilačný zvyšok

Tabuľka č. 4 Vlastnosti destilátov po hydrogenácií (po odstripaní podielov vrúcich do 360 °C)

	1. frakcia	2. frakcia
Viskozita 50 °C mm ² /s	36,18	56,90
- " - 100 °C mm ² /s	7,511	10,04
Viskozitný index	90	83
Bod tuhnutia °C	-12	-10
Bod vzplanutia °C	214	224
CCT, % hmot.	0,08	0,11
Popol, % hmot.	0,004	0,006
Farba podľa ISO	2,5	3,5
x Výtlačok, % hmot.	37,5	33,0

x Výtlačok na atmosférický zvyšok

Tabuľka č. 5 Vlastnosti hydrogenových destilátov po derafinovaní hlinkou

	1. frakcia	2. frakcia
Viskozita 50 °C mm ² /s	34,62	54,45
Viskozita 100 °C mm ² /s	7,320	9,854
Viskozitný index	92	86
Bod tuhnutia °C	-14	-10
Bod vzplanutia °C	218	226
GOT, % hmot.	0,06	0,09
Popol, % hmot.	0,004	0,004
Farba podľa ISO	2,0	2,5
x Výtlačok, % hmot.	35,3	31,4

x Výtlačok na atmosferický zvyšok

Z hydrogenovaných olejov, ktoré sa získali postupom podľa vynálezu boli pripravené nasledujúce kompletne oleje:

- z frakcie č. 1 pridaním 1,7 % hmot. komplexnej prísady a 0,5 % hmot. depresantu bodu tuhnutia, olej automobilový M4A podľa ČSN 65 6638
- z frakcie č. 2 pridaním 1,7 % hmot. komplexnej prísady a 0,5 % hmot. depresantu bodu tuhnutia olej automobilový M6A podľa ČSN 65 6638
- zo zvyšku zmiešaním s čerstvým, doposiaľ nepoužitým hydrogenátom v pomere 7 : 3 a pridaním 0,1 % hmot. depresantu bodu tuhnutia olej trvanlivý kompresorový K 18 podľa ČSN 65 6650

Z tabuľky č. 6, v ktorej sú zhrnuté požiadavky príslušnej ČSN na kvalitu a vlastnosti pripravených olejov vidieť, že všetky 3 oleje v plnom rozsahu spĺňajú požadované kritéria.

Z olejov, ktoré po hydrogenácii boli ešte derafinované hlinkou boli pripravené kompletne oleje toho istého zloženia ako z hydrogenovaných olejov. Výsledky sú zhrnuté v tabuľke č. 7. Z tejto tabuľky vidieť, že aj tieto oleje v plnom rozsahu spĺňajú požadované kritériá.

Tabuľka č. 6 Vlastností kompletných olejov pripravených z hydrogenátov

	M4A		M6A		K 18	
	ČSN 65 6638	Olej pripr. z regener.	ČSN 65 6638	Olej pripr. z regener.	ČSN 65 6650	Olej pripr. z regener.
Viskozita 50 °C mm ² /s	-	-	-	-	max. 175	166,2
- " - 100 °C mm ² /s	7,5 - 9	8,362	10 - 12	10,89	min. 19	21,44
Viskozitný index	min. 90	95	min. 85	88	min. 80	84
Bod vzplanutia OT, °C	min. 215	218	min. 220	228	min. 260	264
Bod tuhnutia °C	max. -25	-28	max. -25	-28	max. -8	-10
Popol % hmot.	min. 0,10	0,26	min. 0,10	0,30	max. 0,02	0,008
CCT - popol % hmot.	max. 0,25	0,17	max. 0,30	0,15	max. 0,35	0,28
Oxid. stálosť 180 °C, 16 hod.						
- zvýš. viskozity 50 °C o %	max. 10	6,22	max. 15	5,99	max. 15	8,24
- zvýšenie CCT o %	max. 0,7	0,35	max. 0,9	0,53	CCT po oxid. max. 1,5 %	1,02
Farba podľa ISO	max. 3,5	3,5	max. 6,5	4,5	-	-
Reakcia vodného výtrepku	neutral. ale bo alkal.	neutral.	neutral. ale bo alkal.	neutral.	neutral.	neutral.
Čís. kyslosti, mg KOH/g Asfaltény	-	-	-	-	max. 0,1	0,06
	-	-	-	-	neprítomné	neprítomné

Tabuľka č. 7 Vlastnosti kompletných olejov pripravených z hydrogenátov doraťinovaných hlinkou

	M4A		M6A		K 18	
	ČSN 65 6638	Olej priprav. z regener.	ČSN 65 6638	Olej priprav. z regener.	ČSN 65 6650	Olej priprav. z regener.
Viskozita 50 °C mm ² /s	-	-	-	-	max. 175	159,1
- " - 100 °C mm ² /s	7,5 - 9	8,295	10 - 12	10,72	min. 19	20,85
Viskozitný index	min. 90	96	min. 85	88	min. 80	86
Bod vzplanutia OT, °C	min. 215	220	min. 220	232	min. 260	264
Bod tuhnutia °C	max. -25	-28	max. -25	-28	max. -8	-10
Popol, % hmot.	min. 0,10	0,26	min. 0,10	0,24	max. 0,02	0,005
WCT - popol % hmot.	max. 0,25	0,15	max. 0,30	0,11	max. 0,35	0,22
Oxid. stálosť, 180 °C 16 hod.	max. 10	5,90	max. 15	6,05	max. 15	7,45
- zvýšenie viskozity 50 °C o %	max. 0,7	0,20	max. 0,9	0,41	CCT po oxid.	0,85
- zvýšenie CCT o %	max. 3,5	3,0	max. 6,5	4,0	max. 1,5 %	-
Farba podľa ISO	neutr. ale- bo alkal.	neutral.	neutr. ale- bo alkal.	neutral.	neutral.	neutral.
Reakcia vodného výtrepku	-	-	-	-	max. 0,1	0,04
Číslo kyslosti, mg KOH/g	-	-	-	-	neprítomné	neprítomné
Asfaltény	-	-	-	-	-	-

Príklad 2

Tento postup je úplne totožný s postupom podľa príkladu 1 v časti dekarbonizácie a totožná je tiež destilácia a spracovanie destilátov vrátane ich finalizácie, ale odlišný je spôsob akým sa spracovával vákuový destilačný zvyšok. V postupe podľa príkladu 2 vákuový destilačný zvyšok sa zmiešal v hmotnostnom pomere 1 : 1 s propánovým asfaltom a táto zmes sa extrahovala propánom a následne hydrogenovala za tých istých podmienok, ako sú uvedené v príklade 1.

Výhodou tohoto postupu je že propánový asfalt pôsobí ako adsorbér a vynášač kovových zvyškových aditívov a svojim objemom zväčšuje množstvo extraktivej fázy, čo priaznivo vplýva na rovnomerný ohod extrakčnej kolony.

Vlastnosti použitého propánového asfaltu boli takéto:

penetrácia pri 25 °C	31
bod mäknutia KG °C	54 °C
bod lámavosti °C	+1 °C
duktilita pri 25 °C	100
obsah popola	0,08 % hmot.

Výťažky a vlastnosti destilačného zvyšku sú uvedené v tabuľke č. 8.

Tabuľka č. 8 Vlastnosti vákuového destilačného zvyšku po extrakcii propánom, hydrogenácii a dorafinovanou hlinkou

	Po extrakcii propánom	Po hydrogenácii	Po doparafinovaní hlinkou
Viskozita 50 °C mm ² /s	185,4	204,3	192,3
- " - 100 °C mm ² /s	22,05	24,11	23,22
Viskozitný index	75	80	81
Bod tuhnutia °C	-10	-6	-8
Bod vzplanutia °C	266	270	274
CCT % hmot.	0,80	0,51	0,46
Popol % hmot.	0,03	0,007	0,007
Farba podľa ISO	8	6	4
x Výťažok % hmot.	75	72	70

x Výťažok na vákuový destilačný zvyšok

Z hydrogenovaného vákuového zvyšku a vákuového zvyšku, ktorý po hydrogenácii bol ešte dorafinovaný hlinkou, boli pripravené kompresorové oleje K 18 podľa ČSN 65 6650. Zloženie olejov a ich vlastnosti sú v tabuľke č. 9.

Tabuľka č. 9

Čerstvý, ešte nepoužitý hydrogenát	30 % hmot.	30 % hmot.
hydrogenovaný vákuový zvyšok	70 % hmot.	-
- " - " - " - " - dora-	-	70 % hmot.
finovaný hlinkou	-	-
depresant bodu tuhnutia	0,1 % hmot.	0,1 % hmot.
Viskozita 50 °C mm ² /s	170,3	148,7
Viskozita 100 °C mm ² /s	22,06	20,12
Viskozitný index	87	87
Bod vzplanutia, OT, °C	268	264
Bod tuhnutia °C	-10	-10
Popol % hmot.	0,004	0,004
CCT - popol, % hmot.	0,22	0,20
Oxidačná stálosť 180 °C, 16 hod.		
- zvýšenie viskozity 50 °C o %	8,56	8,15
- zvýšenie CCT o %	1,20	0,97
Reakcia vodného výtrečku	neutral.	neutral.
Číslo kyslosti mg KOH/g	0,06	0,05
Asfaltény	neprítomné	neprítomné

Porovnaním výsledkov uvedených v tabuľke č. 9 s požiadavkami ČSN 65 6650 na vlastnosti kompresorového oleja K 18 vidieť, že oba oleje spĺňajú všetky kritéria.

P r e d m e t v y n á l e z u

- 1/ Spôsob regenerácie opotrebovaných uhlíkovodíkových zmesí dekarbonizovaných roztokom kremičitanov alkaliických kovov, vyznačujúci sa tým, že zmes dekarbonizovaných uhlíkovodíkov sa rozdestiluje na podiely s bodom varu do 360 °C, na olejové frakcie s viskozitou pri 100 °C max. 25 mm²/s a vákuový zvyšok, olejové frakcie sa katalyticky hydrogenujú pri teplote od 200 °C do 400 °C, parciálnom tlaku vodíka 2,5 MPa až 7 MPa a priestorovej rýchlosti 0,5 m²/m³h až 3 m²/m³h, vákuový zvyšok sa extrahuje propánom pri teplote 50 - 96 °C, pri hmotnostnom pomere propánu k oleju 0,3 : 1 až 10 : 1 a tlaku 3 MPa až 4,5 MPa, a hydrogenuje sa tých istých podmienok ako olejové frakcie.
- 2/ Spôsob podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že vákuový zvyšok sa zmieša s extrakčným asfaltom v hmotnostnom pomere 1 : 3 až 10 : 1 a extrahuje propánom a hydrogenuje sa podmienok ako v bode 1.
- 3/ Spôsob podľa bodu 1, alebo podľa bodu 2, vyznačujúci sa tým, že produkty po hydrogenácii sa ešte dorafinujú adsorpčnou hlinkou pri teplote 60 až 250 °C.