



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

218 863

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 24 11 78
(21) (PV 7739-78)
(89) 138 476, DD
(32)(31)(33) Právo přednosti od 14 12 77
(WP O 10 M/202 606) DD

(51) Int. Cl.³ C 10 G 17/02

(40) Zveřejněno 30 07 82
(45) Vydáno 01 07 84

(75)
Autor vynálezu

BÜTOF HERMANN,
GORKE HELMUT,
HEINICKE HORST,
MARTENS HERBERT,
SCHRÖDER GERHARD

MERSEBURG,
KRUMPA,
MÜCHELN,
KRUMPA,
MERSEBURG (DD)

(54)

Způsob řízení rafinace kyselinou sírovou

Vynález se týká způsobu řízení rafinace obsahující kyselinu sírovou pro regenerování zpracovaných olejů a pro získání speciálních olejů a čistých uhlovodíků.

Cílem vynálezu je řízení rafinace obsahující kyselinu sírovou podle jednoduché technologie ve stávajících zařízeních a při použití levných pomocných látek. Úkol spočívá v tom, aby se na konci reakce rafinace vytvořily určité fáze rafinovaného oleje, pryskyřice a kyseliny, aby se zvýšila rychlost vylučování fází z reakční směsi a odpadlo nové zpracovávání pryskyřice a kyseliny. Úkol byl řešen tak, že po přidání prostředku pro rafinaci aneb i po ukončení provedení reakce při teplotě od 20°C až do 60 °C se přidává směs z vody a pryskyřičné složky, která se vytahuje při řízení rafinaci obsahující kyselinu sírovou vodou. Během usazování aneb i po vypuštění pryskyřičné a kyselinové fáze tyto se pomalu uvádějí do pohybu aneb ohřívají ve speciálním aparátu až do teploty 40-100°C. Takto se reakční rafinační směs rozděluje na kyselinovou, pryskyřičnou fázi a na fázi rafinovaného oleje.

218 863

Название изобретения

Способ управляемой сернокислотной рафинации - 3 -

Область применения изобретения

Изобретение касается способа управляемой сернокислотной рафинации для регенерирования отработанных масел, для получения специальных масел и чистых углеводородов.

Характеристика известных технических решений

Известны получение специальных масел и регенерирование отработанных масел путем рафинации с помощью серной кислоты, олеума и/или кислых смол с высоким содержанием серной кислоты. Для достижения требуемого качества необходимо последовательное проведение однократных или многократных рафинаций. После проведения каждой рафинации осаждаются кислые смолы, которые отделяют от рафинированного масла. Выделение кислых смол из реакционной смеси требует больших затрат времени. Так, например, длительность выделения кислых смол из реакционной смеси при получении белого масла составляет, в зависимости от степени рафинации, от 8 до 18 часов. С еще более продолжительным временем выделения приходится считаться при регенерировании отработанных масел с помощью серной кислоты или же кислых смол с высоким содержанием серной кислоты. В этих случаях продолжительность выделения составляет от 14 до 40 часов.

При производстве трансформаторных масел, при рафинации "парекс"-парафинов и "парекс"-проточных масел продолжительность выделения из-за небольших значений вязкости исходных масел составляет только 8-14 часов, однако и в данном случае получают большие количества кислых смол.

Собирающиеся при этом или подобным способом кислые смолы

должны быть переработаны в специальных установках или же направлены на хранение в безопасное для окружающей среды место или должны быть обработаны соответствующими нейтрализующими веществами или адсорбирующими агентами.

Способы рафинации с помощью серной кислоты, олеума и/или кислых смол с повышенным содержанием серной кислоты для получения специальных масел и для регенерирования отработанных масел обладают тем недостатком, что скорости выделения кислых смол из реакционной смеси являются очень малыми и оформление их в виде непрерывных процессов из-за высокой продолжительности выделения становится невозможным или возможным только при условии более высоких затрат.

Другим недостатком является сама образующаяся кислая смола. Получающаяся при рафинации кислая смола может быть выделена дополнительно с неудовлетворительными результатами только с трудом с большими затратами, для чего необходимы специальные установки, дополнительная энергия и рабочая сила.

Обработка кислой смолы хотя и возможна, однако при этом теряются такие ценные для народного хозяйства вторичные сырьевые материалы, как серная кислота, смолы и масла.

Еще одним недостатком сернокислотной рафинации углеводородных масел являются высокие потери масла - до 25 сев. %.

Цель изобретения

Целью изобретения является управляемая сернокислотная рафинация с помощью серной кислоты, олеума и/или кислых смол с высоким содержанием серной кислоты для регенерирования отработанных масел и для получения специальных масел и чистых углеводородов по простой технологии в имеющихся установках и при использовании экономичных вспомогательных веществ.

Изложение сущности изобретения

В основе изобретения лежит задача разработки способа, который позволит с помощью соответствующих добавок таким образом регулировать сернокислотную рафинацию, предназначенную для регенерирования отработанных масел и для получения специальных масел и чистых углеводородов, что в конце реакции рафинации образуются определенные фазы масла, смолы и кислоты, скорость выделения фаз из реакционной смеси будет повышена и отпадает необходимость переработки смолы и кислоты.

В соответствии с изобретением к реакционной смеси, состоящей из углеводородных масел и кислоты, в зависимости от количества средства для рафинации I, установленного уже известным способом, после добавления его или же после соответствующего окончания времени реакции при перемешивании и при температуре от 20°C до 60 °C добавляют от 0,0I до 3,0 частей смоляного компонента и от 0,3 до I,5 части воды, реакционную смесь переводят в аппарат-отстойник, в котором после непродолжительного периода отстаивания отстаиваются и непрерывно удаляются масло - как верхняя, смола - как средняя и серная кислота - как нижняя фаза.

Получающаяся 50-70 %-я серная кислота и смола могут быть использованы в качестве вторичного сырья при производстве минеральных удобрений и при строительстве дорог.

Добавка смоляного компонента и воды может производиться отдельно или вместе - с предварительным смешиванием их. В качестве растворителя особенно подходят те смоляные компоненты, которые получаются при управляемой сернокислотной рафинации углеводородов при добавлении воды, со следующим составом вещества:

от 40 до 95 вес. % смол
от 5 до 50 вес. % сульфокислот

от 0,1 до 25 вес. % серной кислоты

от 0,1 до 25 сев. % воды

218 863

Соотношения количеств смоляного компонента и воды находятся в зависимости от углеводородных масел, подвергающихся рафинации, от условий, при которых проводится рафинация, от степени полимеризации, осмоления и коксуемости и от вытекающего из этого состава веществ, входящих в капельки кислой смолы.

При добавлении средства для рафинации — серной кислоты, олеума и/или кислой смолы образуются капельки кислой смолы, имеющие форму мицелл и образующие вместе с рафинированным маслом суспензию. В мицеллах капельки серной кислоты окружены оболочкой из частичек смолы и сульфокислот. В зависимости от состава веществ и физической структуры образовавшихся капелек кислой смолы реакционные смеси обнаруживают различные свойства при отстаивании и разделении.

Было обнаружено, что посредством добавления смоляных компонентов и воды можно регулировать характер отстаивания и разделения этих рафинационных реакционных смесей. Соотношение между средством для рафинации, смоляным компонентом и водой составляет, преимущественно от $I : 0,02 : 0,5$ до $I : 2,5 : 1,2$. В результате добавления растворителя после добавки средства для рафинации или же после окончания периода реакции предотвращается образование капелек кислой смолы или же наступает расслоение образовавшихся капелек смолы, причём смола поглощается смоляным компонентом, а серная кислота растворяется в воде. Температура во время добавления растворителя, при смешивании и отстаивании не только не должна превышать 60°C , но её необходимо держать в пределах предпочтительного диапазона температур от 20 до 40°C .

Не во всех реакционных смесях кислоты и смолы выделяются при таких относительно низких температурах от 20°C до 60°C . Вследствие высоких значений вязкости смолы серная кис-

лота остаётся в смоле в виде капелек. Чтобы избежать повышения температур в аппарате для проведения рафинации с целью снижения вязкости смолы, был найден выход: в течение процесса отстаивания приводить в движение всю кислотно-смоляную фазу или всю кислотно-смоляную фазу слить в специальный аппарат, привести в движение её там и/или нагреть до температуры от 40 °C до 100 °C, при этом капельки кислоты очень хорошо выделяются из смолы.

Быстрое отстаивание серной кислоты и смолы из реакционной смеси, особенно хорошее разделение на три фазы происходит в результате избирательной способности к растворению отдельных веществ между собой, благодаря большой разнице в плотности растворённых друг в друге веществ и вследствие значительного разбавления в рафинированном масле.

Примеры осуществления изобретения

Более подробно, на некоторых примерах исполнения, изобретение должно быть разъяснено в нижеследующем тексте.

Пример I:

К 25 т предварительно очищенного отработанного индустриального масла при покачивании с помощью пневматического устройства добавляют 2,3 т серной кислоты. После окончания послереакционного периода, равного 15 минутам, смесь, состоящая из 1,75 т воды и 1,85 т смоляного компонента из рафинации трансформаторного масла с помощью серной кислоты с добавлением воды, состоящего из

50 вес. % смолы

20 вес. % воды

8 вес. % сульфокислот

22 вес. % серной кислоты,

218 863

вводится в смесь.

В течение периода отстаивания кислотно-смоляная фаза приводится в движение с помощью мешалки. Рафинационная реакционная смесь разделялась на три фазы уже по истечении пяти часов. В качестве самого нижнего слоя было снято 4 тонны 53 %-ой серной кислоты, в среднем слое было получено 2,75 т смолы и в качестве верхнего слоя было снято рафинированное масло.

Пример 2:

К 25 тоннам фракции, средний молекулярный вес которой равен $460 \text{ моль} \cdot \text{г}^{-1}$, а вязкость которой при 20°C равна 420 сантистоксам, полученной в результате перегонки, гидрографинации, повторной перегонки, избирательной рафинации и депарафинизации, при покачивании с помощью пневматического устройства добавляют 3,75 т олеума. После окончания послереакционного периода, равного 15 минутам, вводится смесь, состоящая из 3,5 т воды и 6,0 т смоляного компонента, из рафинации фракции, имеющей средний молекулярный вес $260 \text{ моль} \cdot \text{г}^{-1}$ и вязкость при температуре $20^\circ \text{C} - 24$ сантистокса, с помощью олеума при добавлении воды, со следующим составом:

43 вес. % смолы

10 вес. % серной кислоты

8 вес. % воды

39 вес. % сольфокислот.

В течение периода отстаивания кислотно-смоляная фаза приводится в движение с помощью мешалки. Рафинационная реакционная смесь разделялась уже по истечении четырёх часов.

В качестве самого нижнего слоя было снято 6,8 тонн 57 %-ой серной кислоты, в среднем слое было получено 8,3 т смолы и в качестве верхнего слоя было снято рафинированное масло.

Преимущества способа рафинации в соответствии с изобретением состоят в том, что

- используются экономичные растворители, смоляные компоненты и вода
- предотвращается образование кислых смол
- скорость отстаивания повышается в 2 - 3 раза
- не возникают побочные продукты и отходы, происходит полное использование исходных продуктов
- предотвращается загрязнение окружающей среды вследствие осмоления, накапливания и хранения или переработки кислых смол
- потери масла снижаются до 50 %
- рафинация высокомолекулярных масел может быть оформлена в виде непрерывного процесса.

218 883

Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

Способ управляемой сернокислотной рафинации для регенерирования отработанных масел и для получения специальных масел и чистых углеводородов, отличающийся тем, что к рафинационной реакционной смеси из серной кислоты и углеводородных масел, в зависимости от установленного уже известным способом количества средства для рафинации I, после добавления его или же после окончания соответствующего послереакционного периода, при перемешивании, при температуре от 20 °С до 60 °С, предпочтительно - от 20 до 40 °С добавляются вода и смоляной компонент, имеющий состав:

от 40 до 95 вес. % смол,

от 5 до 50 вес. % сульфокислот,

от 0,1 до 25 вес. % серной кислоты,

от 0,1 до 25 вес. % воды,

получаемый при управляемой сернокислотной рафинации углеводородов при добавлении воды, отдельно или в виде смеси в соотношении средства для рафинации к смоляному компоненту и к воде от I : 0,01 : 0,3 до I : 3,0 : 1,5, предпочтительно от I : 0,02 : 0,5 до I : 2,5 : 1,2, рафинационная реакционная смесь разделяется на сернокислую фазу, смоляную фазу и фазу рафинированного масла в аппарате-отстойнике, причём кислотную и смоляную фазу предпочтительно в периоде отстаивания приводят в движение и/или нагревают до температуры от 40 °С до 100 °С, а серную кислоту, смолу и рафинированное масло получают в разделённом виде.

Аннотация

218 863

(57) Изобретение касается способа управляемой сернокислотной рафинации для регенерирования отработанных масел и для получения специальных масел и чистых углеводородов.

Целью изобретения является управляемая сернокислотная рафинация по простой технологии в имеющихся установках и при использовании дешевых вспомогательных веществ. Задача состоит в том, чтобы в конце реакции рафинации образовались определенные фазы рафинированного масла, смолы и кислоты, чтобы повысилась скорость выделения фаз из реакционной смеси и отпала переработка смолы и кислоты. Задача была решена таким образом, что после добавления средства для рафинации или же после окончания проведения реакции при температуре от 20 °С до 60 °С добавляется смесь из воды и смоляного компонента, который извлекается при управляемой сернокислотной рафинации водой. Во время отстаивания или же после слива смоляной и кислотной фаз их медленно приводят в движение или нагревают в специальном аппарате до температуры 40-100 °С. Таким образом реакционная рафинанционная смесь разделяется на кислотную, смоляную фазу и фазу рафинированного масла.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

218 863

Způsob řízené rafinace kyselinou sírovou za účelem regenerace použitých olejů a získání speciálních olejů a čistých uhlovodíků, vyznačující se tím, že k rafinační reakční směsi z kyseliny sírové a uhlovodíkových olejů, v závislosti na množství rafinačního činidla stanoveného již známým způsobem, se po jeho přidání, případně po určité reakční době při promíchání, při teplotě 20 až 60 °C, výhodně - 20 až 40 °C přidává voda a pryskyřičná složka, která o složení

40 až 95 hmot. % pryskyřice,
5 až 50 hmot. % sulfitových kyselin,
0,1 až 25 hmot. % kyseliny sírové,
P,1 až 25 hmot. % vody,

Získané při řízené rafinaci uhlovodíků kyselinou sírovou při přidávání vody, odděleně nebo ve formě směsi při poměru rafinačního činidla k pryskyřičné složce a k vodě 1 : 0,01 : 0,3 až 1 : 3,0 : 1,5, s výhodou 1 : 0,02 : 0,5 až 1 : 2,5 : 1,2, načež se rafinační reakční směs rozděluje na fázi kyseliny sírové, pryskyřičnou fázi a fázi rafinovaného oleje, přičemž se kyselinová a pryskyřičná fáze převážně v období usazování míchá a/nebo ohřívá až do teploty 40 až 100 °C a kyselina sírová, pryskyřice a rafinovaný olej se dostává v rozdělené formě.

Uznáno vynálezem na základě výsledků expertizy, provedené Úřadem pro vynálezeectví a patentnictví, Berlín, DD.