



ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

181932

Bejelentés napja: 1978. XII. 5.

(PE-1058)

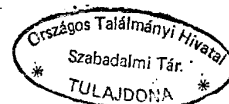
Elsőbbsége: 1977. XII. 14. (WP C 10 G/202 605)
Német Demokratikus Köztársaság

Közzététel napja: 1983. II. 28.

Megjelent: 1985. VII. 31.

Nemzetközi osztályozás:

NSZO₃
C 10 G 17/02



Feltalálók:

Schröder Gerhard, okl. vegyész, Merseburg, Gorke Helmut, okl. mérnök, Krumpa, Trzeciak Alfred, vegyész, München, Bütof Hermann, okl. vegyész, Merseburg, Martens Herbert, okl. vegyész, Krumpa, Német Demokratikus Köztársaság

Szabadalmas:

VEB Petrolchemisches
Kombinat Schwedt, Schwedt,
Német Demokratikus Köztársaság

Eljárás savgyanták felbontására kénsavra és gyantára

1

A találmány tárgya eljárás az olajok, vazelinok, parax-paraffinok, nyers benzolok és hasonló anyagok kénsavas és/vagy oleumos raffinálásakor képződő savgyanták felbontására kénsavra és gyantára.

Minden eljárás, amelynek során ásványolaj-frakciókat, ásványolaj-termékeket, fáradt olajokat és egyéb szénhidrogén-elegyeket raffinálás, tisztítás vagy regenerálás céljából oleummal és/vagy kénsavval kezelnek, savgyanták képződésével jár. A képződött savgyanták egy sor közös sajátossággal rendelkeznek, minőségük azonban jelentősen eltérhet egymástól. A savgyanták kénsav-tartalma 30 tömeg% és 90 tömeg% közötti érték. A savgyanták gyantakomponense főtömegében aromás szénhidrogének és komplex összetételű szénhidrogének oxidációs, polimerizációs és szulfonált termékeiből áll.

E melléktermék feldolgozására eddig már számos módszert javasoltak, ezek azonban a gyakorlatban nem terjedtek el. Az 1 470 452 sz. német szövetségi köztársaságbeli közrebocsátási irat szerint a savgyantát vízzel és egy oldószerezrel, túlnyomórészt o-, p- és m-krezol elegyével keverik össze, majd a keveréket ülepedni hagyják. Ekkor a keverék két fázisra, azaz az oldószert és a gyantakomponenst tartalmazó szerves fázisra és hig kénsavból álló szervesetlen fázisra válik szét. A szerves fázisból frakcionált desztillációval elkülönítik az oldószert, amit újból visszavezetnek az eljárásba. Az eljárás végrehajtása során 25–50 térfogat% savgyantához 50 C°-on körülbelül 25–50 térfogat% vizet és 25–50 térfogat% oldószert kevernek. A képződő szerves fázis viszkozitásának csökkentése és a gyanta szivattyúzható állapotának biztosítása céljából az elegyhez a frakcionált desztilláció

2

előtt olajat és ammónia-oldatot adnak. Az ammónia-oldat felhasználásával semlegesítik a gyanta savas komponenseit, és csökkentik a desztillációs oszlopban fellépő korróziós károkat.

5 Az ismertetett eljárás hátránya az, hogy rendkívül költséges. Az oldószert regenerálásához frakcionált desztilláló berendezésre van szükség, és a desztilláció és az elegyítés hőenergia-igénye, valamint az oldószert-vesztések tovább fokozzák az üzemi költségeket. Hátrányt jelent az is, hogy az eljárás során viszonylag hig (körülbelül 40%-os) kénsavoldat képződik; ez a savkoncentráció ugyanis sok alkalmazási területen nem elegendő. A képződött kénsavoldat erősen korrózív, és ésszerű szállítása nem megoldott.

15 A találmány értelmében az olajok, vazelinok, parax-paraffinok, nyers benzolok és hasonló anyagok kénsavas és/vagy oleumos raffinálásakor képződő savgyanták feldolgozására műszakilag egyszerű és gazdaságos eljárást biztosítunk.

20 A találmány szerint a kénsavas és/vagy oleumos raffináláskor képződő savgyantákat megfelelő adalékanyagok felhasználásával úgy bontjuk fel kénsav- és gyantafázisra, hogy 50 tömeg%-nál nagyobb mennyiségű kénsavas fázist különítünk el, és a savat és a gyantát további feldolgozás nélkül közvetlenül felhasználható formában kapjuk.

25 A találmány értelmében a következőképpen járunk el: Az olajok, vazelinok, parax-paraffinok, nyers benzolok és hasonló anyagok kénsavas és/vagy oleumos raffinálásakor képződő savgyantákat vízzel és fenolos oldószerekkel alaposan összekeverjük. A keverék rövid állásidő után két fázisra válik szét, ahol az alsó, szervesetlen fázis 50–70%-os kénsavoldatból áll, míg az afölött elhelyezkedő szerves fázis a feno-

los oldószert, a gyantakomponenseket, és a szulfonsavakat tartalmazza.

Fenolos oldószerként különösen előnyösen alkalmazhatjuk a nyers fenolok extrakciós, illetve desztillációs feldolgozásakor képződő fenolkátrányokat, amelyek 20 °C-on meghatározott sűrűsége 1,10—1,25 g/cm³, forráspont-tartománya 230—350 °C, dermedéspontja pedig körülbelül 20 °C.

A savgyanták — eredetüktől függően — 30—90 tömeg% kénsav mellett 10—70 tömeg% mennyiségben tartalmaznak egyszeresen vagy többszörösen szulfonált, valamint polimerizált és oxidált szerves komponenseket. A raffináló eljárásból, valamint a kiindulási olaj közepes móltömegétől, anyagösszetételétől és a szennyezőanyagok típusától és mennyiségétől függően speciális anyagösszetételű és fizikai tulajdonságokkal rendelkező savgyanták képződnek.

A legtöbb savgyantában a szállítás, tárolás és raktározás során kisebb-nagyobb mértékű mellékreakciók zajlanak le, amelyek során az anyagból kéndioxid hasad le, és a savgyanta megszilárdul, illetve viszkozitása fokozódik.

A savgyanták szerves komponensei megoszlásának viszonylagos állandósága és a savgyanták sűrűnfolyó jellege azzal magyarázható, hogy a savgyantákban az egyszeresen és többszörösen szulfonált, valamint a polimerizált és oxidált szerves komponensek egymással micellákat képeznek.

Noha a savgyanták két fő komponense igen nehezen választható el egymástól, azt tapasztaltuk, hogy meghatározott körülmények fenntartásával, meghatározott mennyiségű fenolkátrány és meghatározott mennyiségű víz meghatározott sorrendben végzett beadagolásakor jó elválasztást érhetünk el. Az elválasztásra kerülő anyagkeveréknek 50—60 rész savgyantát, 25—40 rész fenolkátrányt és 10—25 rész vizet kell tartalmaznia. A legjobb elválasztást akkor érjük el, ha a savgyantát normál hőmérsékleten, rövid ideig tartó intenzív keverés közben adjuk a víz és a fenolkátrány keverékéhez. 50—90 °C-os, előnyösen 65—75 °C-os ülepítési hőmérséklet fenntartásakor a savfázis és a gyantafázis viszonylag rövid idő alatt szétválik.

Ugyanígy jó elválasztást érhetünk el akkor, ha a kezdetben főlegben jelenlévő fenolkátrányhoz a szakaszos raffinálás hozamának megfelelően, részletekben, erélyes keverés közben egymás után vizet és savgyantát adunk. Az egyes anyagrézletek beadagolását napokon, sőt heteken át is végezhetjük. A víz és a savgyanta részletenkénti beadagolását addig folytatjuk, amíg az elegy el nem éri a találmány szerinti összetételt. Ebben az eljárásváltozatban az elegybe különböző eredetű savgyantákat is beadagolhatunk. Előnyösen járunk el akkor, ha a nehezen szétválasztható savgyantákat könnyen szétválasztható savgyantákkal együtt dolgozzuk fel. Ebben az esetben nincs jelentősége annak, hogy a különböző eredetű savgyantákat milyen sorrendben adagoljuk be. Az eljárás alapelve az, hogy a savgyanta micellás szerkezetét egyrészt a víz és a sav kölcsönhatása, másrészt a fenolkátrány fenolos és bitumenes részecskéinek és a savgyanta szerves részecskéinek kölcsönhatása megbontja, így az emulzió megtörik, és a savgyanta savas fázisra és gyantás fázisra válik szét.

A találmány szerinti eljárást az alábbi példákban részletebben ismertetjük.

1. példa

15 tonna fenolkátrány és 9,5 tonna víz keverékéhez a fehérólaj-raffinálás 6. lépésében képződő, 80,9 tömeg% kénsavat tartalmazó 20 tonna savgyantát adunk, és az elegyet

intenzíven keverjük. Ekkor a keverék hőmérséklete a tartályban szobahőmérsékletre 90 °C-ra emelkedik. Ezután a keveréket állni hagyjuk. A keverék 65—75 °C-os ülepítési hőmérsékleten két fázisra válik szét. A 25 tonna súlyú felső fázis fenolkátrányból és gyantakomponensekből áll, míg alsó fázisként 19,5 tonna 59,5%-os kénsavoldatot kapunk.

2. példa

11 tonna fenolkátrány és 8 tonna víz keverékéhez 20 tonna savgyanta-keveréket adunk. A savgyanta-keverék fáradt olaj raffinálásakor kapott 11,2 tonna savgyantát (kénsavtartalom: 39,1 tömeg%), a fehérólaj-raffinálás 2. lépésében kapott 5,2 tonna savgyantát (kénsavtartalom: 75,3 tömeg%) és a fehérólaj-raffinálás 3. lépésében kapott 3,6 tonna savgyantát (kénsavtartalom: 77,8 tömeg%) tartalmaz.

A tartályt intenzíven forgatjuk, majd állni hagyjuk. Állás közben a keverék két fázisra válik szét. A savgyantát normál hőmérsékleten adjuk az oldószer-keverékhez; az ülepítés hőmérséklete 65—75 °C. 24,7 tonna fenolkátrány — gyantakomponens elegyet és 14,3 tonna 58,2%-os kénsavoldatot kapunk.

3. példa

Egy 180 m³ űrtartalmú tartályba 40 tonna fenolkátrányt mérünk be. A főlegben bemért fenolkátrányhoz a szakaszos raffináló üzem üzemidejétől függő időközökben 2—2 m³ vizet és egy-egy üzemi szakaszban képződött mennyiségű savgyantát adunk a tartály forgatása közben. A jelen esetben a fenolkátrányhoz három, egyenként 5,5 tonnás részletben fáradt olaj raffinálásakor kapott savgyantát (kénsavtartalom: körülbelül 42,4 tömeg%), két, egyenként 3,8 tonnás részletben transzformátorolaj raffinálásakor kapott savgyantát (kénsavtartalom: körülbelül 72,4 tömeg%), két, egyenként 4,2 tonnás részletben parex-raffinálásakor kapott savgyantát (kénsavtartalom: körülbelül 75,0 tömeg%), továbbá a fehérólaj-raffinálás 1—7. lépésében kapott savgyantát (4,65 tonna 63,7 tömeg% kénsavtartalmú savgyanta az 1. lépésből — 3,55 tonna 84,7 tömeg% kénsavtartalmú savgyanta a 7. lépésből) adunk.

A 40 tonna fenolkátrányhoz összesen 14 nap alatt, a savgyanta-részletek képződésének megfelelő ütemben, 14 részletben 2—2 m³ vizet, valamint 14 részletben összesen 62,7 tonna savgyantát adunk.

A víz és a savgyanta utolsó részletének beadagolása után a keveréket újból intenzíven összekeverjük, majd állni hagyjuk. A keverék két fázisra válik szét. 76,78 tonna súlyú szerves fázist kapunk, amely a fenolkátrányt és a gyantakomponenseket tartalmazza, 53,92 tonna 60%-os kénsavoldat mellett.

4. példa

Keverővel felszerelt tartályba folyamatosan 3 rész oldószer-elegyet (2 rész fenolkátrány és 1 rész víz elegye) és 3 rész, transzformátorolaj raffinálásakor kapott, 72 tömeg% kénsavat tartalmazó savgyantát mérünk be. A komponenseket alaposan összekeverjük; ekkor a keverék hőmérséklete 70—80 °C-ra emelkedik. A keverős tartályból a keveréket folyamatosan egy fázisválasztó térbe vezetjük, ahonnan megfelelő tartózkodási idő után folyamatosan körülbelül

3 rész alsó fázist (57,0%-os kénsavoldat) és körülbelül 3 rész felső fázist (fenolkátrány és a savgyanta szerves komponensei) vezetünk el.

A találmány szerinti eljárás előnyei a következők:

- olcsó oldószert igényel,
- nincs szükség az oldószer regenerálására,
- nincs szükség hőenergia befektetésére,
- a végtermékeket nem kell további feldolgozási műveleteknek alávetni, és
- az eljárás folyamatos üzemben is végrehajtható.

Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás savgyanták felbontására kénsavra és gyantára, azzal jellemezve, hogy 25—40 rész fenolkátrányhoz, például a nyers fenolok extrakciós, illetve desztillációs feldolgozása-kor képződő, 20 °C-on 1,10—1,25 g/cm³ sűrűségű, 230—350 °C forráspont-tartományú és körülbelül 20 °C dermedéspontú fenolkátrányhoz normál hőmérsékleten, intenzív keverés közben 50—60 rész savgyantát adunk, a fenolkátrányt a savgyanta beadagolása előtt vagy után 10—25

rész vízzel keverjük össze, az oldószer-elegy és a savgyanta keverékét állni hagyjuk, és az 50—90 °C, előnyösen 65—75 °C ülepítési hőmérsékleten elvált, gyantakomponenseket tartalmazó szerves fázist és savat tartalmazó szervesetlen fázist külön-külön elvezetjük.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás fogatosítási módja, azzal jellemezve, hogy különböző eredetű savgyanták keverékét adagoljuk be.

10 3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás fogatosítási módja, azzal jellemezve, hogy főlegben vett fenolkátrányhoz tetszés szerinti számban és tetszés szerinti időközökben, részletekben, minden esetben érlel keverés közben változtatva adunk vizet és savgyantát.

15 4. Az 1—3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás fogatosítási módja, azzal jellemezve, hogy egy keverőberendezésben fenolkátrányt vízzel folyamatosan összekeverünk, egy következő keverőberendezésben a keverékhez folyamatosan savgyantát adunk, majd a keveréket nyugalmi zónán vezetjük keresztül, és a savas fázist és a gyantás fázist külön-külön elvezetjük.