

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY 129 794

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 80 10 17 /P. 227381/

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 82 04 26

Opis patentowy opublikowano: 1985 11 15

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Państw. Rzeczpospolitej (Londy)

Int. Cl.³ C10M 11/00

Twórcy wynalazku: Włodzimierz Montewski, Ryszard Dettloff, Edward Siembab,
Krzysztof Sęk, Adam Gorgoń, Zbigniew Pająk

Uprawniony z patentu: Instytut Technologii Nafty, Kraków /Polska/

SPOSÓB REGENERACJI OLEJÓW NAFTOWYCH PRZEPRACOWANYCH

Przedmiotem wynalazku jest sposób regeneracji olejów naftowych przepracowanych pozwalający na produkcję olejów bazowych o własnościach równorzędnych z własnościami olejów otrzymywanych z przerobu ropy naftowej. Aktualnie w kraju surowe oleje przepracowane oczyszczają się na drodze chemicznej, traktując je roztworem żużla sodowego i soli kuchennej, które neutralizując składniki kwaśne w pewnym stopniu ułatwiają sedymentację emulsji wodnej olejów smarowych.

Zneutralizowane oleje poddaje się destylacji, otrzymując frakcje paliwa napędowego i frakcje olejowe przerabiane następnie na drodze rafinacji na niskojakościowe komponenty olejów technologicznych. Pozostałość próżniową wykorzystuje się jako wsad dla produkcji ciężkich baz olejowych na drodze odasfaltowania na instalacji półtechnicznej i dalszej rafinacji furfurem lub stosuje jako komponent olejów opałowych. Stosowana technologia oczyszczania, dająca duże ilości odpadów /roztwór wodny żużla i soli o dużej zawartości produktów naftowych i smół/ nie zapewnia należytego usunięcia zanieczyszczeń, co jest powodem odkładania się koksu w rurach pieców i osadów w aparatach destylacyjnych oraz bardzo silnej korozji urządzeń destylacyjnych. Według patentu USA nr 2 173 859 z 16 marca 1965 r. /J.M.Chambers/, oleje przepracowane przerabia się poddając je destylacji na dwóch kolumnach /14 półkowej i 20 półkowej/, w wyniku której to destylacji otrzymuje się frakcje nafty oraz wąskie frakcje olejów smarowych. Według niżej podanego patentu wadą procesu

jest silna korozja pierwszej wieży destylacyjnej oraz osadzenie się żywic gumowatych w pierwszej a koks w obu kolumnach. Kolejny patent USA J.M. Cambersa i H.A. Hardleya /nr 3 625 881 z 7 grudnia 1971/ stosuje oddestylowanie wody przy temperaturach zapobiegających koksowaniu, po czym osuszony olej potraktowany zostaje roztworem ługu dla zneutralizowania obecnych kwasów i rozcieńczony frakcją 65 - 121° C dla wytrącenia węglistych stałych osadów.

Osady oddzielane zostają na wirówce, a olej oczyszczony poddaje się rozdestylowaniu na dwóch kolumnach destylacyjnych. Według patentu USA 3 791 965 z 12 lutego 1974 /O.F. Etal/ regenerację olejów przepracowanych przeprowadza się poddając po neutralizacji np. amoniakiem surowiec destylacji atmosferycznej w celu odpędzenia lekkich węglowodorów, wody i lotnych zanieczyszczeń, a otrzymaną pozostałość poddaje jednej lub kilku prostym destylacjom rzutowym pod próżnią 133 - 5 320 Pa w temperaturach 310 - 400° C, rozdzielając wsad na frakcje olejowe i pozostałość asfaltową. Między innymi charakterystycznym jest zastąpienie pieców o ogrzewaniu bezpośrednim /ogniowym/ nośnikiem ciepła, co zapobiega krakingowi surowca pod wpływem wysokiej temperatury ścianek rur w piecu. Istotą wynalazku jest sposób regeneracji olejów naftowych przepracowanych polegający na określeniu warunków i parametrów procesu odwirowania zanieczyszczeń, a następnie rozdestylowaniu oleju wstępnie oczyszczonego i poddaniu uzyskanych frakcji procesowi rafinacji wodorowej.

Przedmiotem wynalazku jest regeneracja olejów naftowych przepracowanych w celu uzyskania olejów bazowych o wysokiej stabilności termooksydacyjnej i jasnej barwie i wskaźniku lepkości powyżej 90. Olej surowy przepracowany rozcieńcza się frakcją naftową uzyskiwaną w kolumnie destylacyjnej atmosferycznej, w ilości 0 - 30 % masowych. Otrzymany roztwór poddaje się w temperaturze 60 - 90° C dwustopniowemu odwirowaniu. W tych warunkach następuje oddzielenie szlamu i wody od wstępnie oczyszczonego oleju przepracowanego, który po podgrzaniu do temperatury 250 - 300° C poddaje się destylacji pod ciśnieniem atmosferycznym - odbierając w górnej części kolumny dwie frakcje naftowe, a z dołu pozostałość.

Pozostałość ta po podgrzaniu do temperatury 320 - 400° C pod ciśnieniem 3 990 - 7 980 Pa zostaje podana do kolumny ewaporacyjnej wieży próżniowej, na której następuje rozdestylowanie na trzy lub cztery destylaty oraz pozostałość próżniową, przy zachowaniu warunków zapobiegających rozkładowi dodatków uszlachetniających. Otrzymaną pozostałość próżniową kieruje się do produkcji asfaltów izolacyjnych albo do dalszego rozdestylowania w specjalnym urządzeniu, natomiast dalszą obróbkę destylatów próżniowych prowadzi się w dwojaki sposób: albo przez poddanie ich hydrrafinacji wodorowej na katalizatorach uzyskanych z aktywnego tlenku glinu i metali VIII grupy układu okresowego, które występują w mieszaninie dwóch lub więcej metali w ilości 2 - 30 masowych. Proces ten prowadzi się w temperaturze 260 - 360° C pod ciśnieniem 1,5 - 5,0 MPa w stosunku objętościowym gazu wodorowego do destylacji olejowego 45 - 300 Nm³/m³, albo destylaty próżniowe poddaje się rafinacji furfurolem przy stosunku furfurołu do wsadu od 2 : 1 do 3 : 1, a następnie procesowi hydrrafinacji lub kontaktowaniu z ziemią odbarwiającą. Otrzymane oleje wg wynalazku odznaczają się wysoką stabilnością termooksydacyjną, jasną barwą i wysokim wskaźnikiem lepkości.

P r z y k ł a d I. 100 kg oleju przepracowanego o zawartości wody 8,2 %, zawartości pozostałości po koksowaniu 2,4 %, zawartości popiołu 1,2 %, lepkości 9,6° E/50° C, liczbie kwasowej 2,3 mg KOH/g zmieszano z 40 kg destylatu napędowego z przeróbki olejów przepracowanych i po podgrzaniu do temperatury 80 - 85° C poddano dwustopniowemu procesowi odwirowania oddzielając w pierwszym stopniu większość wody i część osadu, a w drugim stopniu resztę wody i osad. Łącznie uzyskano 129,5 kg roztworu oczyszczonego wstępnie oleju przepracowanego, 8,0 kg wody i 2,2 kg osadu. Podstawowe własności oleju odwirowanego: zawartość wody 0,2 %, zawartość pozostałości po koksowaniu 1,4 %, zawartość popiołu 0,5 %, liczba kwasowa 1,3 mg KOH/g. Oczyszczony wstępnie roztwór oleju przepracowanego po podgrzaniu do temperatury 260 - 270° C wprowadzono do kolumny destylacyjnej i odebrano 41 kg frakcji oleju napędowego oraz 88,5 kg pozostałości atmosferycznej, którą po podgrzaniu do 380 - 390° C rozdestylowano pod próżnią 5 320 Pa na próżniowy destylat napędowy - 3,8 kg, destylat I/fr. 380 - 450° C wg Claisena/ o lepkości 4,5 mm²/s/100° C - 12,7 kg, destylat II /fr. 420 - 480° C/ o lepkości 6,0 mm²/s/100° C - 32,6 kg, destylat III /fr. 460 - 540° C/ o lepkości 9,7 mm²/s/100° C - 18,5 kg i pozostałość próżniową - 19,0 kg. Składy grupowe destylatów przedstawiają się następująco:

węglowodory nasycone	70 - 65 % masowych
aromaty o n_D^{20} poniżej 1,53	17 - 22 % masowych
aromaty " 1,53 - 1,55	4 - 6 % masowych
aromaty " 1,55 - 1,50	2 - 0 % masowych

Pozostałe własności destylatów: zawartość pozostałości po koksowaniu: 0,10 - 0,05 % masowych, zawartość popiołu 0,10 % masowych. Własności pozostałości próżniowej: pozostałość po koksowaniu 5,0 % masowych, zawartość popiołu 3,0 % masowych, skład grupowy: składniki olejowe 35 % masowych, składniki żywiczne 60 % masowych, asfalteny 5 % masowych.

Destylat I rafinowano furfurolem przy stosunku 2,5 : 1 i temperaturach 100/70° uzyskując 85 % masowych rafinatu o lepkości 4,43 mm²/s/100° i 15,50 mm²/s/50°, wskaźniku lepkości 114, zawartości węglowodorów nasyconych 82,7 % masowych, aromatów o n_D^{20} 1,53 14,0 % masowych, żywic : 2,7, który po kontaktowaniu z ziemią odbarwiającą charakteryzował się wskaźnikiem lepkości 110, barwą 0,5 /wg ASTM D-1500/ i odpornością na utlenianie wg JP-48/62: iloraz lepkości przed i po utlenieniu 1,41, przyrost pozostałości po koksowaniu 0,74 % masowych.

Destylat II zrafinowano przy stosunku 2,5 : 1 i temperaturach 100/70 uzyskując 87 % masowych rafinatu o lepkości 5,87 mm²/s/100° i 23,97 mm²/s/50° wskaźniku lepkości 105, zawartości węglowodorów nasyconych 78,8 % masowych, aromatów o n_D^{20} 1,53 - 18,1 % żywic 2,6 %. Po przeprowadzeniu kontaktowania ziemią odbarwiającą otrzymano olej o wskaźniku lepkości 107, odporności na utlenianie : iloraz lepkości 1,44, przyrost pozostałości po koksowaniu 0,86 %.

Destylat III zrafinowano przy stosunku 3 : 1 i temperaturach 110/80° uzyskując 87,5 % rafinatu o lepkości 9,39 mm²/s/100° C, 47,02 mm²/s/50° C, wskaźniku lepkości 102, zawartości węglowodorów nasyconych : 73,1 %, aromatów o n_D^{20} 1,53 : 22,7 %, żywic 3,9 %. Po kontaktowaniu z ziemią odbarwiającą otrzymano produkt o barwie 1,0 wskaźniku lepkości 100 odporności na utlenianie : iloraz lepkości 1,26 przyrost zawartości pozostałości po koksowaniu 0,77 % masowych.

P r z y k ł a d II. 100 kg oleju przepracowanego o zawartości wody 8,5 % masowych, zawartości pozostałości po koksowaniu 1,0 % masowych, zawartości popiołu 0,4 % masowych, lepkości 5,1° E w 50° C, liczbie kwasowej 0,8 mg KOH/g zmieszano z 17 kg destylatu napędowego z przeróbki olejów przepracowanych i po podgrzaniu do 70 - 75° C poddano dwustopniowemu procesowi odwirowania uzyskując 107,2 kg roztworu wstępnie oczyszczonego oleju przepracowanego o następujących własnościach: zawartość wody 0,1 %, zawartość pozostałości po koksowaniu 0,6 %, zawartości popiołu 0,2 %, liczba kwasowa 0,5 mg KOH/g. Łączna ilość oddzielonej wody wynosiła 8,4 kg a ilość osadu 1,5 kg. Oczyszczony wstępnie roztwór oleju przepracowanego po podgrzaniu do temperatury 260 - 270° C wprowadzono do kolumny destylacyjnej i oddestylowano 25 kg frakcji oleju napędowego oraz 82,0 kg pozostałości atmosferycznej, którą po podgrzaniu do 380° C rozdestylowano pod próżnią 7-980 Pa odbierając próżniowy destylat napędowy: 12,7 kg, destylat I o lepkości 5,0 mm²/s/100° C - 17,0 kg, destylat II o lepkości 7,5 mm²/s/100° C - 23,5 kg, destylat III o lepkości 10,2 mm²/s/100° C - 12,8 kg oraz pozostałość próżniową - 15,8 kg, którą rozdestylowano następnie pod próżnią 665 Pa na destylat IV o lepkości 15,8 mm²/s/100° C - 8,2 kg oraz ciężką pozostałość pow. 550° C - 7,6 kg. Składy grupowe destylatów przedstawiały się następująco:

węglowodory nasycone	65 - 55 % masowych
aromaty o n_D^{20} 1,53	19 - 26 % masowych
aromaty o n_D^{20} 1,53 - 1,55	3 - 12 % masowych
aromaty o n_D^{20} 1,55 - 1,59	8 - 3 % masowych
żywice	2 - 3 % masowych

Inne własności destylatów: zawartość pozostałości po koksowaniu 0,02 - 0,2 %, zawartość siarki 0,6 - 0,8 %, liczba kwasowa 0,4 - 0,05 mg KOH/g. Własności pozostałości: zawartość pozostałości po koksowaniu 7,0 %, zawartość pozostałości po spopieleniu 2,4 %, zawartość siarki 1,3 %, liczba kwasowa 2,5 mg KOH/g.

Destylat I /15 kg/ zrafinowano furfurolem przy stosunku 2,5 : 1 i temperaturach 100/70° C uzyskując 11,8 kg rafinatu o lepkości 4,56 mm²/s/100° i 16,41 mm²/s/50°, wskaźniku lepkości 100, a następnie poddano procesowi hydrrafinacji otrzymując olej bazowy o barwie 1,0 i odporności na utlenianie: iloraz lepkości 1,40 i przyrost zawartości koksu 0,77 % masowych.

Destylat II /20 kg/ zrafinowano przy stosunku 2,5 : 1 i temperaturach 100/70° C uzyskując 15,6 kg rafinatu o lepkości 7,41 mm²/s/100° i 34,23 mm²/s/50° C, wskaźniku lepkości 100, z którego po hydrrafinacji otrzymano olej bazowy o barwie 1,0 i odporności na utlenianie: iloraz lepkości 1,39 przyrost lepkości 1,39, przyrost zawartości pozostałości po koksowaniu 0,56 %.

Destylat III /12 kg/ rafinowano przy stosunku 3 : 1 i temperaturach 110/80° C otrzymując rafinat /9,7 kg/ o lepkości 9,46 mm²/s/100° - 49,28 mm²/s/50°, wskaźniku lepkości 95, który po hydrrafinacji charakteryzował się barwą 1,0 i odpornością na utlenianie: iloraz lepkości 1,35, przyrost zawartości koksu 0,60 % masowych.

Destylat IV /8 kg/ zrafinowano furfurolem przy stosunku 3 : 1 i 110/80° C uzyskując 5,6 kg rafinatu, który następnie poddano procesowi hydrrorafinacji otrzymując olej bazowy o lepkości 15,5 mm²/s/100° i 99,92 mm²/s/50°C, wskaźniku lepkości 91, barwie 2,5 i następującej odporności na utlenianie: iloraz lepkości 1,33, przyrost zawartości koksu 1,0 % masowych.

P r z y k ł a d III. 100 kg oleju przepracowanego o zawartości wody 12,0 % masowych, zawartości pozostałości po koksowaniu 1,0 %, zawartości popiołu 0,3 % masowych, lepkości 3,0° E w 50° C, liczbie kwasowej 0,7 mg KOH/g podgrzano do temperatury 85 - 90° i poddano dwustopniowemu procesowi odwirowania uzyskując 86,9 kg wstępnie oczyszczonego oleju przepracowanego, 11,5 kg wody i 1,0 kg osadu. Podstawowe własności oleju odwirowanego: zawartość wody : ślady, zawartość pozostałości po koksowaniu 0,5 %, zawartość popiołu 0,15 %, liczba kwasowa 0,5 mg KOH/g. Olej oczyszczony wstępnie podgrzano do 260 - 270° C i wprowadzono do kolumny destylacyjnej odbierając 15 kg oleju napędowego i 71,7 kg pozostałości atmosferycznej, którą po podgrzaniu do 370 - 380° C rozdestylowano pod próżnią 7 980 Pa odbierając 8,4 kg oleju napędowego - 25,8 kg destylatu olejowego I o lepkości 4,2 mm²/s/100°, 13,4 kg destylatu olejowego II o lepkości 7,8 mm²/s/100°, 19,5 kg destylatu olejowego III o lepkości 11 mm²/s/100° oraz 16,9 kg pozostałości, którą rozdestylowano pod próżnią 665 Pa na destylat IV o lepkości 16,6 mm²/s/100° i pozostałość próżniową. Destylaty olejowe poddano procesowi hydrrorafinacji na katalizatorze kobaltowo-molibdenowym w temperaturze 320° pod ciśnieniem 4 MPa przy stosunku objętościowym gazu wodorowego do destylatu olejowego 120 Nm³/m³, uzyskując hydrrorafinaty z wydajnością 80 % masowych. Własności otrzymanych w ten sposób olejów bazowych zawierały się w następujących granicach:

Surowiec wejściowy	Dest. I	Dest. II	Dest. III	Dest. IV
barwa	2,0	2,0	2,5	7,0
lepkość w 100° C, mm ² /s	4,33	7,71	10,19	14,58
wskaźnik lepkości	90	91	88	
odporność na utlenianie				
iloraz lepkości V^2/V_1	1,5	1,48	1,40	1,36
przyrost zawart. koksu	0,47	1,45	1,50	1,6

Z a s t r z e ż e n i e p a t e n t o w e

Sposób regeneracji olejów naftowych przepracowanych przez destylację i rafinację końcową, z n a m i e n n y t y m, że surowy olej przepracowany rozcieńcza się frakcją naftową, uzyskaną w kolumnie destylacyjnej atmosferycznej, w ilości do 30 % masowych a otrzymany roztwór w temperaturze 60 - 90° C, przez dwustopniowe odwirowanie, rozdziela się na szlam, wodę oraz wstępnie oczyszczony olej przepracowany, który następnie po podgrzaniu do temperatury 250 - 300° C poddaje się destylacji pod ciśnieniem atmosferycznym, przy czym w górnej części kolumny odbiera się dwie frakcje naftowe, a w dolnej pozostałości, które po podgrzaniu do temperatury 320 - 400° C poddaje się do komory ewaporacyjnej wieży próżniowej pracującej pod ciśnieniem absolutnym 3 990 - 7 980 Pa, na której

następuje rozdestylowanie na trzy lub cztery destylaty oraz pozostałość próżniową, którą kieruje się do produkcji asfaltów lub do dalszego rozdestylowania, natomiast destylaty próżniowe poddaje się hydrorafinacji na katalizatorach uzyskanych z aktywnego tlenku glinu i metali VIII grupy układu okresowego, które występują w mieszaninie dwóch lub więcej metali w ilości 2 - 30 % masowych w temperaturze 260 - 360° C, pod ciśnieniem 1,5 - 5,0 MPa i stosunku objętościowym gazu wodorowego do destylatu olejowego 45 - 300 Nm³/m³, lub destylaty próżniowe poddaje się rafinacji furfurolem przy stosunku furfurolu do wsadu od 2 : 1 do 3 : 1, a następnie procesowi hydrorafinacji lub kontaktowaniu z ziemią odbarwiającą.