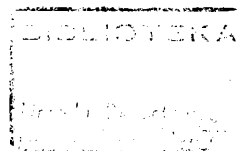


URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 26701.

Kl. 23 b, 1/01.

Józef Winkler
(Drohobycz, Polska),
Wacław Junosza Piotrowski
(Drohobycz, Polska)
i Galicyjskie Towarzystwo Naftowe „Galicja” Sp. Akc.
(Drohobycz, Polska).

Sposób otrzymywania związków organicznych z kwaśnych odpadków porafinacyjnych.

Zgłoszono 2 grudnia 1936 r.

Udzielono 27 maja 1938 r.

Według ostatnich badań nad kwaśnymi odpadkami, pochodzącymi z rafinacji kwasem siarkowym olejów mineralnych, zawierają one składniki następujące:

1. okładowany olej porafinacyjny i produkty częściowego utlenienia, polimeryzacji i kondensacji rafinowanego oleju, posiadające charakter zbliżony do miękkiego asfaltu,

2. organiczne sulfokwasy, powstałe w procesie rafinacyjnym, powyżej 100°C przeważnie rozkładające się z powrotem na części składowe,

3. pozostały okładowany wolny kwas siarkowy.

Znane są liczne sposoby przeróbki kwaśnych odpadków porafinacyjnych. Sposoby te można zasadniczo podzielić na dwie grupy.

Według sposobów pierwszej grupy kwas odpadkowy przerabia się bez uprzedniego zobojętniania zawartego w nim kwasu solnego. Należą do niej wszystkie metody regeneracji kwasu siarkowego z równoczesnym uzyskiwaniem bitumu zawartego w odpadkach kwaśnych. Rozcieńcza się na

przykład: kwaśne odpadki wodą i oddziela wydzielony kwas siarkowy od bitumu. Znane są też sposoby traktowania kwaśnych odpadków organicznych rozpuszczalnikami, które ekstrahują związki organiczne, zawarte w odpadkach, z równoczesnym wydzielaniem wolnego kwasu siarkowego; bitumy względnie sulfokwasy przechodzą przy tym do roztworu.

Opisane sposoby nie są rentowne wobec niskich cen kwasu siarkowego i konieczności zastosowania szeregu kosztownych zabiegów. Bitumy względnie sulfokwasy, otrzymywane przy tym, niewiele poprawiają kalkulację tych sposobów przeróbki odpadków kwaśnych.

Według sposobów grupy drugiej kwaśne odpadki porafinacyjne przerabia się już po zobojętnieniu, najczęściej związkami potasowców względnie wapniowców. Z tak zobojętnionych odpadków kwaśnych można albo przez ekstrakcję uzyskać zawarty w nim bitum, albo można je przerobić na sole sulfokwasów. Metoda ta również nie opłaca się, ponieważ przy ekstrakcji zobojętnionych kwaśnych odpadków rozpuszczalnikami organicznymi uzyskuje się tylko część zawartych w nich związków organicznych. Tak otrzymane produkty poza tym nie znajdują obecnie zastosowania.

Znane są też sposoby otrzymywania cennych produktów przez destylację zobojętnionych kwaśnych odpadków w próżni, ewentualnie z zastosowaniem pary wodnej. Okazało się jednak, że trudności techniczne, związane z destylacją próżniową suchej masy, są bardzo duże, posługując się bowiem nawet najlepszym urządzeniem destylacyjnym, mimo zastosowania próżni najwyższego stopnia, nie można unikać niepożądanego rozkładu pewnej części wysoko wrzących związków organicznych, zawartych w zobojętnionych odpadkach kwaśnych.

Z patentu nr 25 815 znany jest również sposób otrzymywania wytapialnych zwią-

ków organicznych z kwaśnych odpadków porafinacyjnych przez wytapianie obojętnej względnie zasadowej stałej lub plastycznej masy, ogrzanej do temperatury leżącej poniżej średniej temperatury wrzenia zawartych w masie wytapialnych związków organicznych, które w postaci ciekłego odcieku wydzielają się z nietopliwej masy nieorganicznej.

Ten ostatnio wymieniony sposób posiada tę wadę, że wymaga stosowania dużego nadmiaru składników zobojętniających do preparowania masy wytapianej, co powoduje znaczne zużycie opału przy wytapianiu masy bogatej w składniki mineralne, źle przewodzące ciepło.

Wynalazek niniejszy umożliwia w sposób prosty i tani otrzymywanie w jednym zabiegu z kwaśnych odpadków wszystkich zawartych w nim związków organicznych.

Stwierdzono mianowicie, że kwas odpadkowy w każdym stosunku łatwo i całkowicie rozpuszcza się w ciekłych związkach organicznych, uprzednio w dowolny sposób otrzymanych z kwasu odpadkowego. Roztwór kwasu odpadkowego w tym rozpuszczalniku w temperaturach powyżej 50° zobojętnia się łatwo dowolnym suchym środkiem zobojętniającym, np. Na_2O , CaO , $NaOH$, KOH , $Ca(OH)_2$, MgO , $Mg(OH)_2$, $CaCO_3$, $MgCO_3$, $NaCO_3$, K_2CO_3 lub $Fe(OH)_3$.

Stwierdzono również, że zobojętniając tak rozcieńczony kwas odpadkowy zaoszczędza się znaczne ilości środka zobojętniającego, gdyż zużywa się go tylko w ilości potrzebnej do zobojętnienia kwaśnych składników zawartych w kwasie odpadkowym. Podczas zobojętniania, przeprowadzanego w temperaturach powyżej 50°C, najlepiej około 120°C, następuje również rozkład sulfokwasów organicznych z odłączeniem od rodnika organicznego grupy sulfonowej. W ten sposób po zobojętnieniu otrzymuje się nieorganiczną sól kwasu siarkowego, np. $CaSO_4$, oraz roz-

twór zawierający wszystkie składniki organiczne, które były zawarte w kwasie odpadkowym. Jednym ze znanych sposobów, np. przez osadzanie w temperaturze powyżej 50°C, najlepiej 120°C, oddziela się osad soli nieorganicznej od ciekłych bezwodnych związków organicznych.

Ze względu na niski stosunek tworzących się przy tym składników nieorganicznych do ciekłych składników organicznych można również nie oddzielać osadu, lecz całość przepompować do kotła i poddać destylacji pod ciśnieniem zwykłym lub zmniejszonym.

Przy tej destylacji celowe jest zbierać nie dwóch frakcji, lekkiej i ciężkiej, z których pierwsza może służyć do rozpuszczania świeżego kwasu odpadkowego przed zobojętnieniem, drugą zaś stanowi czerwony, gęsty, półpłynny, żywiczny olej o cennych właściwościach przemysłowych.

Można również po zobojętnieniu oddzielić odpowiednią część roztworu wraz ze szlamem i przerobić go dalej w sposób znany, w naczyniu zaś reakcyjnym zostawić tylko tyle roztworu, ile potrzeba do ponownego rozpuszczenia świeżej porcji kwaśnych odpadków.

Przykład 1. Do mieszarki, wytworzonej z blachy kwasoodpornej i dającej się ogrzewać do temperatury 150°C, o pojemności około 5 000 l pompuje się 1 000 kg ciekłych związków organicznych, uzyskanych uprzednio dowolnym znanym sposobem z kwaśnych odpadków porafinacyjnych. Całość ogrzewa się do temperatury 110°C i w tej temperaturze dobrze mieszając ładuje się kawałkami względnie porcjami 1 000 kg kwaśnych odpadków porafinacyjnych. Gdy całość utworzy jednorodną rzadką ciecz, w dalszym ciągu dobrze mieszając, w temperaturze 120°C dodaje się małymi porcjami 200 kg dobrze zmielonego suchego wapna. Ciecz w trakcie dodawania wapna burzy się i wydziela SO_2 , CO_2 i parę wodną.

Gdy zobojętniona już ciecz sklaruje się, ogrzewa się ją do temperatury 150°C i utrzymuje w niej w ciągu godziny od czasu ukończenia wydzielania się gazów i pary wodnej. Wolną od zawiesin, klarowną ciecz odpompowuje się z góry, osadzony zaś szlam, zawierający CaSO_4 i przesiąknięty resztą składników organicznych, usuwa się mechanicznie.

Związki organiczne, otrzymane w ten sposób, mają zabarwienie ciemne i w celu rozjaśnienia ich zabarwienia związki te należy destylować pod ciśnieniem zwykłym lub zmniejszonym.

Ze szlamu zawierającego jeszcze około 50% składników organicznych można znanyymi sposobami, np. przez ekstrakcję, odzyskać resztę związków organicznych; w rezultacie otrzymuje się 75% związków organicznych licząc na kwaśne odpadki porafinacyjne.

Przykład 2. Do kotła próżniowego, wykonanego z blachy kwasoodpornej i zaopatrzonego w mieszadło, o pojemności około 5 000 l pompuje się 1 000 kg ciekłych związków organicznych, uzyskanych dowolnym znanym sposobem z kwaśnych odpadków porafinacyjnych, i ogrzewa do temperatury 110°C. W tej temperaturze dobrze mieszając ładuje się do kotła kawałkami względnie porcjami 1 000 kg kwaśnych odpadków porafinacyjnych. Gdy całość utworzy jednorodną rzadką ciecz, w dalszym ciągu dobrze mieszając, w temperaturze 120°C zadaje się małymi porcjami 150 kg dobrze zmielonego palonego tlenku magnezu. Ciecz w trakcie dodawania MgO wydziela parę wodną i nieco SO_2 . Po zobojętnieniu i uspokojeniu się cieczy zamyka się kocioł i poddaje destylacji w próżni. Odbiera się dwie frakcje. Pierwszej — lekkiej używa się do rozpuszczania świeżej porcji kwasu odpadkowego, drugą zaś stanowi gęsty, czerwony olej żywiczny o ciężarze właściwym 1,05 w temperaturze 15°C i charakterze wybitnie nienasyconym.

Wydajność tego drugiego — żywicznego — oleju wynosi 50% licząc na kwaśne odpadki porafinacyjne. W kotle pozostaje 20% produktu, zawierającego około połowy składników nieorganicznych. Produkt ten służy do celów opałowych.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania związków organicznych z kwaśnych odpadków porafinacyjnych przez zobojętnianie kwasu odpadkowego, pochodzącego z rafinacji węglowodorów kwasem siarkowym, suchymi środkami zobojętniającymi, znamienny tym, że kwaśne odpadki porafinacyjne przed zobojętnianiem rozpuszcza się w ciekłych związkach organicznych, otrzymywanych dowolnym znanym sposobem z zobojętnionego kwasu odpadkowego, a następnie zobojętnia się mieszaninę środkami, dodawanymi w ilości potrzebnej do zobojętnienia, po czym w dowolny sposób oddziela wytworzony osad.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że zobojętnianie przeprowadza się w ciekłej fazie olejowej w temperaturze powyżej 50°C, najkorzystniej 120 — 150°C.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że zobojętniony roztwór, ewentualnie po oddzieleniu od szlamu nieorganicznego, poddaje się destylacji pod ciśnieniem zwykłym lub zmniejszonym.

4. Sposób według zastrz. 1, 2 i 3, znamienny tym, że do rozpuszczania odpadków kwaśnych stosuje się lżejszą część destylatu.

Józef Winkler.
Wacław Junosza Piotrowski.
Galicyskie
Towarzystwo Naftowe
„Galicja” Sp. Akc.
Zastępca: Inż. J. Stark,
rzecznik patentowy.

