

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

94429

Patent dodatkowy
do patentu _____

MKP C10g 27/04

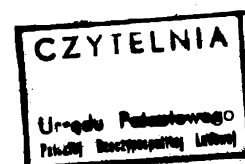
Zgłoszono: 17.10.74 (P. 174880)

Pierwszeństwo: _____

Int. Cl.² C10G 27/04

Zgłoszenie ogłoszono: 24.04.76

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1977



Twórcy wynalazku: Czesław Kajdas, Wojciech Czerwiec

Uprawniony z patentu: Ośrodek Badawczo-Rozwojowy
Przemysłu Rafineryjnego w Płocku,
Płock (Polska)

Sposób przeróbki destylatów pozostałościowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania mineralnych olejów smarowych, wysokiej jakości, z naftowych pozostałości podestylacyjnych.

Ciężkie destylaty naftowe wrzące w temperaturze powyżej 450°C, jak też pozostałości z destylacji atmosferycznej i próżniowej ropy naftowej, poza cennymi składnikami w postaci smarowych olejów wysokiej lepkości typu Bright-Stock, oraz surowcem dla krakingu katalitycznego, zawierają znaczne ilości wielkocząsteczkowych związków żywicznych i asfaltowych. Wydzielanie ich znane jest w technologii przeróbki ropy naftowej. Są to procesy odasfaltowania i odżywiczania za pomocą kwasu siarkowego lub przy pomocy ciekłych niskocząsteczkowych węglowodorów nasyconych, głównie alkanów. Najczęściej stosuje się propan, co przedstawiają m.in. opisy patentowe St.Zjedn.Am. Nr 3202605 oraz 3379639, znane są także sposoby odasfaltowania za pomocą ciekłych wyższych węglowodorów parafinowych, zawierających 5–10 atomów węgla w cząsteczce, co przedstawiono m.in. w opisach patentowych St.Zjed.Am nr nr 3278415 oraz 3334043.

Procesy odasfaltowania i odżywiczania za pomocą kwasu siarkowego są uciążliwe i nieekonomiczne, dlatego w praktyce przemysłowej nie mają już szerokiego zastosowania. Natomiast wadą procesów odasfaltowania propanem lub wyższymi węglowodorami n-alkanowymi jest niedostateczne wydzielanie z części węglowodorowej, niskocząsteczkowych żywic oraz niepożądanych, zarówno w olejach jak też w surowcu dla krakingu katalitycznego i do procesów hydroodsiarczania, wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, bogatych w heteroatomy, które to związki w znacznym stopniu rozpuszczają się w tych rozpuszczalnikach.

Znana jest również reakcja utleniania asfaltów, stosowana w procesie poprawiania jakości lub wytwarzania różnych gatunków asfaltów, z asfaltu surowego, będącego deasfaltyzatem po procesie odasfaltowania rozpuszczalnikowego. Prowadzone były także dawniej procesy otrzymywania asfaltów przez bezpośrednie dmuchanie pozostałości próżniowej, w celu otrzymania gotowych asfaltów, jednak w takim procesie traci się zawarte w pozostałości próżniowej frakcje olejowe, które opuszczają instalację utleniania w postaci gazów pooksydacyjnych, zatruwających atmosferę.

Stwierdzono, że dotychczasowych trudności powstających w procesie odasfaltowania można uniknąć, prowadząc proces sposobem według wynalazku, polegającym na zastosowaniu reakcji utleniania, przed procesem odasfaltowania pozostałości atmosferycznej lub próżniowej, z destylacji dowolnych frakcji naftowych.

Według wynalazku pozostałość podestylacyjną otrzymywaną z kolumny destylacyjnej atmosferycznej lub próżniowej poddaje się w dowolnym reaktorze utleniającym, najkorzystniej rurowym, lub w rurociągu, utlenianiu powietrzem, powietrzem wzbogaconym w tlen lub innym utleniaczem np. KMnO_4 , przy czym proces prowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym lub zwiększonym w granicach do 30 atm, w temperaturze od 140–400°C w czasie od 5–1200 minut, korzystnie w obecności pary wodnej lub innego gazu obojętnego np. azotu. Następnie utlenioną i odgazowaną pozostałość atmosferyczną lub próżniową, wprowadza się przez wymiennik ciepła do kolumny ekstrakcyjnej, gdzie zostaje poddana odasfaltowaniu i odżywiczeniu propanem lub innymi ciekłymi alkanami, przy czym uzyskuje się jako produkty: część węglowodorową o obniżonej zawartości niepożądanych składników oraz część asfaltowo-żywiczną.

W prowadzonym według wynalazku procesie utleniania związki żywiczne i policykliczne, oraz składniki niżej cząsteczkowe, bogate w metale i heteroatomy, ulegają polimeryzacji i kondensacji, tworząc związki trudnorozpuszczalne w rozpuszczalnikach alkanowych, które w procesie odasfaltowania przechodzą do fazy asfaltenów i żywic. Równocześnie powstałe żywice utleniają się do asfaltenów a asfalteny zwiększają swój ciężar cząsteczkowy. Dlatego tak otrzymany produkt, po odasfaltowaniu i odżywiczeniu propanem lub innymi ciekłymi alkanami, daje fazę węglowodorową o obniżonej zawartości żywic i asfaltenów, składników niepożądanych w olejach, a przy właściwym doborze warunków prowadzenia procesu, może być stosowany do produkcji olejów smarowych bez konieczności poddawania go do dodatkowej rafinacji selektywnej. Natomiast część nierozpuszczalna w rozpuszczalnikach czyli żywice i asfalteny stanowi komponent asfaltów.

Przykład I. Celem przedstawienia stanu dotychczasowego, 1000 g pozostałości próżniowej poddano odasfaltowaniu propanem w znany sposób, uzyskując 473 g oleju smarowego oraz 524 g asfaltu. Własności produktów podano w tabeli 1 i 2.

Przykład II. 1000 g pozostałości próżniowej poddano utlenieniu powietrzem w sposób ciągły w reaktorze rurowym laboratoryjnym, w temperaturze 250°C w czasie 600 minut, a następnie utlenioną pozostałość poddano odasfaltowaniu propanem, uzyskując 364 g oleju smarowego oraz 635 g asfaltu. Własności produktów podano w tabeli 1 i 2.

Przykład III. 1 000 g pozostałości próżniowej poddano utlenieniu powietrzem w sposób ciągły w reaktorze rurowym laboratoryjnym, w temperaturze 250°C w czasie 1 200 minut a następnie utlenioną pozostałość poddano odasfaltowaniu propanem, uzyskując 284 g oleju smarowego oraz 708 g asfaltu. Własności produktów podano w tabeli 1 i 2.

Tabela 1

Własności oleju smarowego	Prz. I	Prz. II	Prz. III
Współcz. załam. światła (70°C)	1,4962	1,4888	1,4847
Gęstość (70°) 4°C	0,8937	0,8843	0,8770
Masa cząsteczkowa	795	761	730
Lepkość (50° C w cSt	539,15	353,8	286,9
Lepkość /100°C w cSt	44,86	35,20	30,37
Wskaźnik lepkości	74,2	81,5	79

Tabela 2

Własności asfaltu	Prz. I	Prz. II	Prz. III
Temp. mięknięcia PiK w °C	45	53	71
Temp. tąpliwości w °C	– 5	– 17	– 7
Penetracja w °	360	80	24

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób przeróbki destylatów pozostałościowych, z destylacji atmosferycznej lub próżniowej dowolnych frakcji naftowych, z n a m i e n n y t y m, że pozostałość podestylacyjną poddaje się utlenianiu przed procesem odasfaltowania propanem lub innymi alkanami.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że utlenianie prowadzi się za pomocą powietrza, powietrza wzbogaconego w tlen lub innego utleniacza, korzystnie KMnO_4 w typowym reaktorze, najkorzystniej rurowym lub rurociągu, korzystnie w obecności pary wodnej lub gazu obojętnego np. azotu, w czasie od 5 do 1200 minut, przy czym stosuje się ciśnienie atmosferyczne lub zwiększone do 30 atn, oraz temperaturę od 140 do 400°C.