

Warszawa, 25 września 1946 r.

URZĄD PATENTOWY



C 10 g 31/14

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 33224

Kl. 23 b, 1/01

Hugo Burstyn
(Kraków, Polska),

Józef Winkler
(Kraków, Polska) i

Bronisław Spanier
(Warszawa, Polska)

Sposób przeróbki kwaśnych odpadków z rafinacji olejów mineralnych

Zgłoszono 24 kwietnia 1946 r.

Udzielono 27 lipca 1946 r.

Wiadomo, że z kwaśnych odpadków z rafinacji olejów mineralnych za pomocą kwasu siarkowego można otrzymać wartościowe wysokomolekularne, częściowo nienasycone oleje, zawierające pewną ilość siarki i chciwie przyłączające dalszą siarkę albo tlen, chlor itd. Oleje te znalazły szerokie zastosowanie jako plastyfikatory w przemyśle gumowym, a to zarówno przy przeróbce naturalnego, jak i syntetycznego kauczuku oraz przy regeneracji starej gumy.

Według obecnego stanu techniki, wspo-

mniane wartościowe oleje otrzymuje się w następujący sposób:

I. Kwaśne odpadki z rafinacji olejów mineralnych zubożają się przez wymieszanie z alkaliem, np. wapnem, sodą, lub magnezją, albo przez dodawanie potrzebnej ilości wolnych metali albo tlenków metali.

Dodawanie środków alkalicznych, albo metali ma na celu zubożenie wolnego kwasu siarkowego i sulfokwasów, znajdujących się w kwaśnych odpadkach porafinacyjnych. Otrzymaną w ten sposób su-

chą masę, zawierającą mieszaninę soli kwasu siarkowego i sulfokwasów z żywicami, smołami, asfaltami i innymi nieznanymi związkami, znajdującymi się w kwaśnych odpadkach, poddaje się suchej destylacji próżniowej, przy czym przedestylowuje się wszystkie lotne składniki, które odbiera się frakcjami. Część otrzymanych frakcyj stanowią właśnie owe pożądane wysokomolekularne, częściowo nienasycone oleje organiczne, zawierające pewną ilość siarki. Po oddestylowaniu całego oleju pozostaje w kotle twardy kamień, zawierający obok soli nieorganicznych pewną ilość węgla, pochodzącego z dehydrogenizacji związków organicznych.

Ujemne strony tego sposobu przeróbki są oczywiste, a mianowicie zupełna strata kwasu siarkowego oraz częściowa strata sulfokwasów, zawartych w kwaśnych odpadkach, na rzecz mało wartościowych siarczanów, mała wydajność wartościowego destylatu z powodu rozkładu na węgiel i gaz oraz szybkie przepalanie kotła destylacyjnego przy destylacji suchej masy.

II. Według innego sposobu przeróbki kwaśnych odpadków starano się zapobiec wspomnianym powyżej szkodliwym skutkom opisanej metody przez rozpuszczanie kwaśnych odpadków z rafinacji olejów mineralnych w lekkim destylacie, otrzymanym przy poprzedniej destylacji zobojętnionych kwaśnych odpadków i następnie zobojętnienie suchymi alkaliami wolnych kwasów w tym roztworze, ewentualnie w autoklawie pod zwiększonym ciśnieniem.

W ten sposób otrzymuje się rzadką obojętną emulsję, z której można w próżni oddestylować wartościowe oleje bez znacznego rozkładu.

Przy tej metodzie pozostaje w kotle destylacyjnym również twarda masa zawierająca mało wartościowe sole nieorganicz-

ne obok pewnej ilości asfaltu i koksu. Temperatura mięknięcia tej masy wynosi około 300° C, tak że po skończonej destylacji trzeba ją zaraz spuszczać z kotła, aby tam nie zastygła. Masa ta na powietrzu łatwo zapala się samoczynnie. Zrozumiałym jest, że także przy tym sposobie pracy wolny kwas siarkowy zamienia się na mało wartościowe sole. Otrzymana w kotle pozostałość ma charakter kamienia asfaltowego i posiada małą wartość ekonomiczną.

III. Według innej znowu metody przeróbki kwaśnych odpadków z rafinacji olejów mineralnych starano się uniknąć powstawania w kotle destylacyjnym twardej wysokotopliwej pozostałości o wysokiej zawartości mało wartościowych siarczanów. Kwaśne odpadki porafinacyjne zobojętnia się jako takie w podwyższonej temperaturze za pomocą wodnego roztworu, albo zawiesiny alkaliu, np. mlekiem wapiennym, ługiem sodowym, lub wodną zawiesiną węglanu magnezu. Zobojętnianie to można ewentualnie przeprowadzić pod zwiększonym ciśnieniem. Celem tego sposobu jest otrzymanie dwóch warstw płynnych, oddzielających się od siebie, a mianowicie: u góry warstwy wartościowych olejów, na spodzie wodnego roztworu lub zawiesiny odpowiednich siarczanów, np. CaSO_4 lub MgSO_4 . W praktyce stwierdzono jednak, że nie można uzyskać ostrego rozdziału obu warstw; zawsze pozostaje między nimi warstwa zemulgowana, zawierająca nierozdzielone składniki obu warstw. Powoduje to straty wartościowych olejów oraz powstawanie bezużytecznych odpadków i niewykorzystanie aparatury. Jasne jest, że również przy tym trzecim sposobie traci się wartościowy kwas siarkowy, zawarty w kwaśnych odpadkach porafinacyjnych; zamienia się on również na mało wartościowe siarczany.

IV. Znany jest również sposób trakto-

wania kwaśnych odpadków organicznym rozpuszczalnikiem, który ekstrahuje związki organiczne, zawarte w odpadkach, z równoczesnym wydzieleniem wolnego kwasu siarkowego; bitumy oraz niektóre sulfokwasy przechodzą przy tym do roztworu.

Ten ostatni sposób „rozpuszczalnikowy” obecnie dokładnie wypróbowano, przy czym stwierdzono, że posiada bardzo wiele wad, które trzeba było przez systematyczne badania usuwać. W ten sposób udało się wynaleźć nowy sposób przeróbki kwaśnych odpadków z rafinacji olejów mineralnych, który usuwa braki znanego sposobu i prowadzi do bez porównania szlachetniejszych produktów końcowych.

Sposób „rozpuszczalnikowy” polega na stosowaniu destylatów węgla kamiennego do rozpuszczania kwasów odpadkowych z rafinacji olejów mineralnych w podwyższonej temperaturze. Bitumy, zawarte w kwaśnych odpadkach, rozpuszczają się (według literatury) we wspomnianych destylatach węglowych, kwas siarkowy zaś wydziela się. Po oddestylowaniu rozpuszczalnika z roztworu otrzymuje się rodzaj pośledniejszego asfaltu, nie nadający się do celów budowy dróg na skutek swojej kruchości.

Dłuższe badania problemu użytkowania kwaśnych odpadków porafinacyjnych doprowadziły do szeregu wniosków podanych niżej.

A. Odnośnie samego rozpuszczalnika.

1. Byle jaki destylat z koksovania węgla kamiennego nie rozpuszcza wszystkich kwaśnych odpadków porafinacyjnych. Tylko frakcja wrząca od 130° C do 160° C jest zdolna rozpuszczać wszystkie rodzaje kwasów odpadkowych. Ale i ta frakcja musi odpowiadać pewnym warunkom; powinna mianowicie zawierać po 1 — 2% krezolu i pirydyny. Jeśli nie za-

wiera krezolu i pirydyny, jej zdolność rozpuszczania jest znacznie mniejsza.

2. Przy zwyczajnym rozpuszczaniu kwaśnych odpadków porafinacyjnych w destylatach węgla kamiennego w podwyższonej temperaturze, zawarty w kwasach odpadkowych wolny kwas siarkowy o stężeniu 80 — 85% reaguje z węglowodorami aromatycznymi rozpuszczalnika. Na skutek tego traci się część rozpuszczalnika, a ponadto uzyskany ekstrakt organiczny jest zanieczyszczony produktami tej ubocznej reakcji. Trzeba więc było znaleźć takie warunki, aby ta reakcja uboczna nie następowała. W myśl wynalazku zapobiega się tej reakcji ubocznej przez dodatek do kwaśnych odpadków wody przed wymieszaniem ich z rozpuszczalnikiem. Dodaje się tyle wody, aby stężenie kwasu siarkowego spadło do około 50%. W tym stężeniu kwas już nie reaguje z rozpuszczalnikiem.

3. Nie tylko destylat węgla kamiennego może być używany do ekstrakcji związków organicznych z kwasów odpadkowych. Stwierdzono, że szereg innych organicznych cieczy również posiada zdolność rozpuszczania kwaśnych odpadków porafinacyjnych. Udało się znaleźć wszystkie warunki, którym odpowiadać musi rozpuszczalnik, aby się nadawał do przeróbki kwaśnych odpadków w myśl wynalazku. Rozpuszczalnik nadający się do przeróbki kwaśnych odpadków powinien mieć ciężar właściwy przy 20° C nie wyżej 1,2, niską viskozę, nie rozkładać się przy redestylacji, nie reagować w warunkach rozpuszczania z 80% kwasem siarkowym i całkowicie rozpuszczać składniki organiczne kwaśnych odpadków.

B. Odnośnie sposobu przeróbki kwaśnych odpadków.

1. Po raz pierwszy stwierdzono, że według znanego dotychczas sposobu rozpusz-

czalnikowego stosuje się zbyt małe ilości rozpuszczalnika, mianowicie 50 — 100% w stosunku do kwaśnych odpadków. Na skutek tego otrzymuje się ekstrakty nieczyste, w gorszym gatunku. Dopiero stosując 150 — 200% rozpuszczalnika można uzyskać w końcu szlachetne oleje o doskonałych właściwościach.

2. Wprowadzono rozcieńczanie kwaśnych odpadków wodą, co zapobiega nawet śladom chemicznej reakcji rozpuszczalnika ze zwalniającym się kwasem siarkowym, a tym samym zanieczyszczeniu końcowych szlachetnych olejów przez powstałe produkty tej ubocznej reakcji. Rozcieńczanie kwaśnych odpadków wodą stosuje się wtedy, gdy zachodzi obawa tych ubocznych reakcji.

3. Według znanego sposobu (rozpuszczalnikowego) nie stosuje się zupełnego odkwaszenia ekstraktu przez wymywanie wodą. A jednak jest to nieodzowne, ponieważ poddając kwaśny ekstrakt destylacji, można obserwować wydzielanie się obfitych oparów siarkowodoru i bezwodnika kwasu siarkowego, spowodowane rozkładem rozpuszczonych sulfekwasów. Takiego rodzaju destylacja niszczy — rzecz jasna — urządzenie destylacyjne w krótkim czasie.

4. Według nowego sposobu po odpędzeniu rozpuszczalnika następuje destylacja próżniowa ekstraktu, w konsekwencji której powstają dopiero pożądane szlachetne oleje i jako pozostałość czysty wysokotopliwy asfalt. Ta destylacja zasadniczo odróżnia sposób według wynalazku od znanego już sposobu rozpuszczalnikowego. Literatura techniczna podaje bowiem, że oddestylowuje się tylko rozpuszczalnik, otrzymując w ten sposób małowartościowy asfalt.

Wprawdzie inne „nierozpuszczalnikowe” sposoby również stosują destylację próżniową, jednak w odniesieniu do pro-

duktu zubożenia kwaśnych odpadków porafinacyjnych. W ten sposób otrzymuje się jednak znacznie gorsze produkty, przede wszystkim na skutek obecności soli nieorganicznych. Zjawisko to tłumaczy się też w ten sposób, że przy odpędzaniu rozpuszczalnika z ekstraktu, zawierającego związki o dużej reaktywności oraz przy dalszej destylacji próżniowej mają miejsce pewne międzycząsteczkowe reakcje (może pod katalitycznym działaniem siarki). Właśnie te reakcje przyczyniają się do uszlachetniania otrzymywanych produktów końcowych. Takie reakcje nie mogą zachodzić — rzecz jasna — przy żadnym innym sposobie.

5. Nowy sposób jest najekonomiczniejszy ze wszystkich znanych sposobów przeróbki kwasów odpadkowych, ponieważ przy jego stosowaniu otrzymuje się w 100% wysokowartościowe produkty. Przy każdym innym sposobie część otrzymanych produktów posiada albo małą wartość, np. niskotopliwy asfalt, lub nie posiada wcale wartości (CaSO_4 itd.).

Powyższe uwagi wykazują dokładnie, jakie są zasadnicze różnice między znanymi dotychczas sposobami przeróbki kwaśnych odpadków, a sposobem według wynalazku. Nie ulega wątpliwości, że znalezione nowe warunki obróbki kwaśnych odpadków rozpuszczalnikami, doprowadziły do znacznego postępu technicznego w dziedzinie przeróbki kwaśnych odpadków. Udało się mianowicie ulepszyć sposób rozpuszczania kwaśnych odpadków w destylatach węgla kamiennego, a raczej udało się właściwie dopiero znaleźć warunki jego prawidłowego stosowania. Udało się rozszerzyć sposób rozpuszczalnikowy na inne rozpuszczalniki, a co najważniejsze, podano po raz pierwszy, jak, posługując się sposobem rozpuszczalnikowym, zamiast małowartościowych produktów, można otrzymać wartościowe oleje, zdadne do specjalnych celów che-

micznych oraz czysty zupełnie, wysokotopliwy asfalt specjalny.

Zasada nowego sposobu polega na tym, że kwaśne odpadki, pochodzące z rafinacji ciężkich olejów smarowych, samochodowych itd., topi się przez ogrzewanie do 80°C i miesza z odpowiednim rozpuszczalnikiem. Jako rozpuszczalnik można stosować według wynalazku każdy płyn, posiadający następujące właściwości: niższy ciężar właściwy od stężonego kwasu siarkowego (maksymalnie 1, 2), małą viskozę, całkowitą zdolność rozpuszczania kwaśnych odpadków a niereagowania chemicznie z 80% kwasem siarkowym w warunkach rozpuszczania i nierozkładania się przy redestylacji. Jeżeli rozpuszczalnik podlega małym zmianom chemicznym pod działaniem 80% kwasu siarkowego przy 80°C, rozcieńcza się kwaśne odpadki przed dodaniem rozpuszczalnika wodą w celu obniżenia stężenia kwasu siarkowego np. do 50%.

Przy odstawianiu się roztworu kwaśnych odpadków w rozpuszczalniku następuje rozdział na dwie warstwy. U góry zbiera się roztwór organicznych składników w rozpuszczalniku, ostro oddzielony od dolnej warstwy, zawierającej cały wolny kwas siarkowy obecny w kwaśnych odpadkach porafinacyjnych. Oddzielony kwas siarkowy ten może ponownie służyć do rafinacji olejów mineralnych albo można go użyć do innych celów przemysłowych, np. do fabrykacji superfosfatu.

Zregenerowany w ten sposób kwas siarkowy posiada zwykle stężenie od 80% do 50%. W razie potrzeby można go stężyć albo wzmocnić kwasem dymiącym. Odnacza się on jasną barwą, ponieważ organiczny rozpuszczalnik wyciąga z niego żywice i barwniki.

Pozostały roztwór organicznych składników w rozpuszczalniku przemycza się następnie kilkakrotnie małymi ilościami wody, aby wyekstrahować z niego sulfo-

kwasy i rozłożyć estry sulfokwasów. Istotną rzeczą jest, aby każdorazowo dodawać nie więcej niż 5% wody, gdyż w przeciwnym razie powstają kłopotliwe emulsje. Roztwór przemycza się wodą tylekroć, dopóki liczba kwasowa roztworu, która wynosi zwykle około 20, nie spadnie poniżej 5.

Odkwaszony roztwór organicznych składników kwaśnych odpadków przenosi się następnie do normalnego kotła destylacyjnego. Najpierw odpędza się przy ciśnieniu atmosferycznym użyty rozpuszczalnik, a następnie oddestylowuje się w próżni organiczne składniki, otrzymując jako destylat najpierw przedgón, a potem wspomniane wartościowe oleje organiczne.

Jako pozostałość otrzymuje się wysokowartościowy asfalt o temperaturze mięknienia 140 — 180°C, który jest zupełnie rozpuszczalny w chloroformie, czterochlorku węgla i innych rozpuszczalnikach i nie zawiera wcale popiołu. Spuszczanie tego asfaltu z kotła nie przedstawia żadnych trudności. Z powodu braku nieorganicznych składników w asfalcie kocioł po opróżnieniu jest całkowicie czysty.

W celu utrzymania najlepszych plastyfikatorów w największej ilości, stosuje się także kwaśne odpadki, które powstały przy rafinacji kwasem siarkowym olejów smarowych o viskozie np. powyżej 4° Englera przy 50°C. Najlepiej nadają się kwaśne odpadki z rafinacji ciężkich olejów smarowych, olejów automobilowych i olejów cylindrowych. Jest wskazane, aby używane do tego procesu kwaśne odpadki były możliwie wolne od adsorbowanego oleju mineralnego. Dlatego najlepiej nadają się kwaśne odpadki, otrzymywane w wirówkach. Takie kwaśne odpadki przedstawiają ciemnozieloną plastyczną masę o silnym kwaśnym zapachu, która na powietrzu szybko twardnieje. W tym stanie

można ją rozbić na kawałki i do mieszalnika (agitatora) przetransportować na wózkach; można je wrzucić do montejuśa, zaopatrzonego w płaszcz parowy, stopić przez ogrzewanie i przy pomocy sprężonego powietrza przenieść w stanie płynnym do mieszalnika.

Jako rozpuszczalnik można według wynalazku stosować każdą ciecz, posiadającą wyżej wymienione właściwości, obojętne czy chodzi o chemicznie jednolity związek, czy też o mieszaninę różnych związków. Dobrym rozpuszczalnikiem jest np. tak zwana lekka nafta solwentowa, to jest frakcja otrzymywana przy koksovaniu węgla kamiennego, wrząca mniej więcej między 130°C a 160°C, dekalina, butyron lub inne stosowne związki chemiczne i ich mieszanki.

W toku badań rozpuszczalności stwierdzono ciekawy fakt, niewyjaśniony dotychczas. Otóż wspomniana lekka nafta solwentowa tylko wówczas dobrze rozpuszcza kwaśne odpadki rafinacyjne, gdy jest nieoczyszczona, to znaczy, jeśli zawiera po 1 — 2% krezolu i pirydyny.

Używając wymienionych rozpuszczalników można proces rozpuszczania kwaśnych odpadków przeprowadzić w otwartym mieszalniku przy ciśnieniu atmosferycznym. Niżej wrzące rozpuszczalniki, np. trójchloroetylen, miesza się z kwaśnymi odpadkami w autoklawie pod zwiększonym ciśnieniem, aby zapobiec stratom rozpuszczalnika. Temperatura rozpuszczania jest zależna od rodzaju użytego rozpuszczalnika i waha się między 50°C a 120°C. Ilość stosowanego rozpuszczalnika zależy od jakości kwaśnych odpadków, wynosi od 150% do 200% w stosunku do nich.

Przykład. W żelaznym wyołowionym agitatorze o pojemności 5000 l, posiadającym płaszcz parowy, stapia się przy 80°C 1000 kg kwaśnych odpadków z rafinacji oleju automobilowego i dodaje porcjami

100 kg gorącej wody, mieszając zawartość agitatora mieszadłem. Po zupełnym wymieszaniu dopompowuje się, nie przerywając mieszania, 1500 l solwentnafty, ogrzanej uprzednio do 60°C. Następnie miesza się mieszadłem przez godzinę, po czym daje się mieszaninie odstać w spokoju przez 5 godzin, utrzymując temperaturę w dalszym ciągu około 60°C. Po zupełnym oddzieleniu się warstw, spuszcza się z agitatora oddzielony kwas siarkowy (300 kg), który posiada jasną barwę i stężenie 50%.

Pozostały w agitatorze roztwór organicznych składników kwaśnych odpadków przemylwa się w temperaturze 80°C do 90°C trzykrotnie około 30 kg wody, mieszając przy każdym przemylwaniu przez 1/2 godziny i pozostawiając po mieszanii w spokoju przez 2 — 3 godziny. Liczba kwasowa roztworu po trzykrotnym przemylwaniu spada zazwyczaj do 5, tak że produkt można uważać za praktycznie obojętny.

Zobojętniony roztwór składników organicznych wprowadza się następnie do kotła destylacyjnego o pojemności 5 — 6000 l i oddestylowuje rozpuszczalnik, odpędzając ostatnie resztki przez wprowadzanie przegrzanej pary wodnej. W ten sposób otrzymuje się z powrotem cały rozpuszczalnik. W kotle pozostaje organiczna część kwaśnych odpadków, którą spuszcza się do kociołka o pojemności około 2000 l. Kocioł ten posiada urządzenie do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem.

Pod ciśnieniem około 40 mm Hg oddestylowuje się najpierw przedgón (około 150 kg). Jest to jeszcze lekki olej mineralny o małej zawartości nienasyconych związków. Skoro ciężar właściwy destylatu dochodzi do 0,980 przy 20°C, zaczyna się zbierać główny destylat, który — w miarę postępu destylacji — staje się coraz cięższy i przybiera coraz większą wi-

skożę i zawartość nienasyconych związków. Pod koniec destylacji podwyższa się stopniowo próżnię do 10 mm Hg, przy czym przechodzi zieloną, bardzo ciągliwą żywica o ciężarze właściwym powyżej 1,9.

Ogółem otrzymuje się 350 kg głównego destylatu. Jego właściwości są następujące:

dlu . . .	powyżej 1,0
wiskoza przy 100°C	2, 5 — 3, 5 ^o Englera
zawartość siarki . .	1 — 2%
części rozpuszczalnych w stężonym kwasie siarkowym . . .	80 — 90%

Otrzymany główny destylat, dzięki swemu nienasyconemu charakterowi i zdolności przyłączania tlenu, siarki, chloru itd., jest cennym produktem do fabrykacji różnych technicznych materiałów oraz doskonałym plastyfikatorem i regeneratorem gumy. Żaden z analogicznych produktów, otrzymanych innym sposobem, pod względem lekkości, ciągliwości i absorpcji siarki nie dorównywuje produktowi, otrzymanemu sposobem według wynalazku.

Po odpędzeniu całego destylatu pozostaje w kotle 250 kg cennego asfaltu, oznaczającego się swoją wysoką temperaturą mięknięcia (160°C według metody „pierścień i kula”), przy bardzo wielkiej czystości, wyrażającej się praktycznie w zupełnej rozpuszczalności asfaltu w czterochlorku węgla i innych rozpuszczalnikach. Asfalt ten z powodu swoich cennych właściwości nadaje się do fabrykacji farby drukarskiej.

Całkowity bilans przeróbki kwaśnych odpadków w opisanym przykładzie przedstawia się następująco:

Przedgon	10%
główny destylat	32%
wysokotopliwy asfalt . .	28%
kwas siarkowy (80%-owy)	30%
	100%

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób przeróbki kwaśnych odpadków z rafinacji olejów mineralnych kwasem siarkowym przez traktowanie kwaśnych odpadków rozpuszczalnikiem, oddzielenie kwasu siarkowego od roztworu organicznych składników i odpędzenie rozpuszczalnika z roztworu, znamieny tym, że kwaśne odpadki rozpuszcza się w rozpuszczalniku o ciężarze właściwym nie wyższym niż 1,2, użytym w ilości 150 — 200% w stosunku do ilości kwaśnych odpadków, po oddzieleniu kwasu siarkowego roztwór organicznych składników przemywa się kilkakrotnie małymi porcjami wody, po czym, po oddestylowaniu rozpuszczalnika, poddaje się organiczne składniki destylacji próżniowej, zbierając oddzielne frakcje olejowe, nadające się jako plastyfikatory do gumy, i prowadząc destylację tak daleko, aż pozostałość przyjmie charakter wysokotopliwego asfaltu, nadającego się do fabrykacji farby drukarskiej.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że jako rozpuszczalnik stosuje się destylat węgla kamiennego, wrzący między 130° a 160°C i zawierający po 1 — 2% krezolu i pirydyny.

3. Sposób według zastrz. 1, 2, znamieny tym, że jako produkt wyjściowy stosuje się kwaśne odpadki z rafinacji olejów smarowych o wiskozie powyżej 4° E przy 50°C, najkorzystniej olejów samochodowych i cylindrowych.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamieny tym, że przed domieszaniem rozpuszczalnika kwaśne odpadki rozcieńcza się wodą w takiej ilości, aby stężenie wolnego kwasu siarkowego spadło do 50%.

Hugo Burstyn

Józef Winkler

Bronisław Spanier