



(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 148635 B

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN

(21) Patentansøgning nr.: 2006/75

(51) Int.Cl.⁴: C 10 G 27/04

(22) Indleveringsdag: 07 maj 1975

(41) Alm. tilgængelig: 11 nov 1975

(44) Fremlagt: 19 aug 1985

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 10 maj 1974 SE 7406252

(71) Ansøger: AB *NYNAES-PETROLEUM; Stockholm, SE.

(72) Opfinder: Bert Karl Gustaf *Lundgren; SE.

(74) Fuldmægtig: Kontor for Industriel Eneret

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af oxydationsprodukter af aromatiske mineraloliedestillater eller af aromatiske opløsningsmiddel-ekstrakter af sådanne destillater

LJK 148635 B

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af hidtil ukendte oxydationsprodukter af aromatiske mineraloliedestillater eller af aromatiske opløsningsmiddel-ekstrakter af sådanne destillater.

Det har ifølge opfindelsen vist sig at man ved at oxydere et eller flere mineraloliedestillater og/eller opløsningsmiddel-ekstrakter af mineraloliedestillater med et vist mindste indhold af aromatisk bundet kulstof ved luftindblæsning og derefter destillere det oxyderede destillat og/eller ekstrakten og opsamle visse produktfraktioner bl.a. kan opnå en produktfraktion som består af en lys olie, der har vist sig at besidde overordentligt værdifulde egenskaber med hensyn til oxydationsstabilitet og som fx kan anvendes som procesolie indenfor gummiindustrien. En anden produktfraktion har vist sig værdifuld som tilsætningsmiddel i pressemasser til grammofonplader, hvorved der muliggøres en forøget produktion og en forbedret lyd gengivelse; denne anvendelse er nærmere beskrevet i DK patentskrift nr. 142.369. En eventuel tredje fraktion der ligger mellem disse to første fraktioner kan anvendes som procesolie indenfor gummiindustrien.

I overensstemmelse med ovenstående er fremgangsmåden ifølge opfindelsen ejendommelig ved at et eller flere mineraloliedestillater og/eller opløsningsmiddel-ekstrakter af mineraloliedestillater med et indhold af aromatisk bundet kulstof svarende til en VGC-værdi på mindst 0,85, fortrinsvis mindst 0,90, og med en middelmolekylvægt på 150-600, fortrinsvis 200-500, oxyderes ved luftindblæsning og det oxyderede destillat og/eller ekstrakten destilleres, idet der ved destillationen udtages en produktfraktion i temperaturintervallet ca. 320-375°C ved 760 mm Hg og at der fra bundfraktionen isoleres en anden produktfraktion der koger ved temperaturer over ca. 400°C ved 760 mm Hg.

Ifølge en udførelsesform for opfindelsen udtages en yderligere produktfraktion som har et kogepunktsinterval på ca. 375-400°C ved 760 mm Hg.

De forskellige angivne produktfraktioner kan enten omfatte hele det for fraktionen angivne temperaturinterval eller et snævrere interval inden for dette. I tilfælde af at man mener at kunne tolerere et lavere flammepunkt eller en mørkere farve hos

den første produktfraktion er det muligt at lade kogetemperaturen hos en mindre del af fraktionen ligge henholdsvis noget under 320°C, fx ned mod ca. 300°C, eller noget over 375°C ved 760 mm Hg. Ligeledes kan man i den anden produktfraktion lade indgå mindre mængder af komponenter der koger ved temperaturer noget under 400°C ved 760 mm Hg, dersom man mener at kunne acceptere den dermed følgende klæbrighed hos produktet.

Ved en foretrukken udførelsesform for fremgangsmåden ifølge opfindelsen udtages de forskellige produktfraktioner i separate trin, som hver følger efter et oxydationstrin. Den anden produktfraktion kan fx i overensstemmelse hermed udvindes ved at bundfraktionen fra destillationen underkastes oxydation ved luftindblæsning, hvorefter komponenter med lavere kogepunkt end den ønskede fraktion fjernes ved destillation eller afdampning.

Ifølge en anden foretrukken udførelsesform kondenseres en del af de ved et oxydationstrin med oxydationsgasserne bortgående komponenter fra destillatet og/eller ekstrakten og tilbageføres i processen.

Den tredje produktfraktion kan udtages i et separat destillationstrin, men kan også udtages fra samme destillationskolonne som en af de to øvrige fraktioner. Det er ganske givet i princippet muligt at udtage alle de tre produktfraktioner fra en og samme kolonne, men som tidligere nævnt tages produktfraktionerne fortrinsvis ud i separate trin, som hvert følger efter et oxydationstrin.

Hvert oxydationstrin kan om ønsket opdeles i flere deltrin. Specielt kan en sådan opdeling være aktuel for det kraftige første oxydationstrin.

Oxydationen udføres hensigtsmæssigt ved en temperatur på 180-300°C ved 760 mm Hg.

Ved forstøvnings- eller sprøjtekøling af den fra processen kommende varme anden produktfraktion vindes denne i en foretrukken produktform som muliggør enkel håndtering.

Som mineraloliedestillat der tjener som udgangsmateriale ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan anvendes enhver ved destillation af mineralolie vunden fraktion med et indhold af aromatisk bundet kulstof svarende til en VGC-værdi på mindst 0,85, fortrinsvis mindst 0,90, og med en middelmolekylvægt på 150-600,

fortrinsvis 200-500. Eksempler på sådanne fraktioner er smøreoliedestillat med kogepunktsintervallet 250-295°C, 295-340°C, 340-385°C, 385-440°C eller 440-490°C svarende til en middelmolekylvægt på henholdsvis ca. 210, 250, 295, 350 eller 425.

Med opløsningsmiddel-ekstrakter af mineraloliedestillater menes de på konventionel måde ved ekstraktion af mineraloliedestillater med fx furfurol, kresol, fenol eller flydende SO₂ vundne produkter. For at ekstrakten skal kunne komme på tale til anvendelse ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen skal den udvise et indhold af aromatisk bundet kulstof og den skal have en middelmolekylvægt i overensstemmelse med det ovenfor angivne for mineraloliedestillaterne.

VGC-Værdien (VGC = Viscosity Gravity Constant) er et standardmål for mineralolieproduktens aromat-indhold og bestemmes ifølge ASTM D 2140. En VGC-værdi på 0,85 svarer som regel til et indhold af aromatisk bundet kulstof på ca. 10-30% og en VGC-værdi på 0,90 svarer til ca. 25-40% regnet på den samlede mængde kulstof.

Forholdet mellem udbytterne af forskellige fraktioner kan reguleres ved valg af oxydationstidens længde og af middelmolekylvægt hos udgangsmaterialet. Længere oxydationstid eller højere middelmolekylvægt giver således højere udbytte af den anden produktfraktion.

Opfindelsen belyses nærmere i det følgende ved hjælp af nogle eksempler.

Eksempel 1

3,0 l af en ekstrakt, vundet ud fra et smøreoliedestillat i kogepunktsområdet 295-340°C, med en VGC-værdi på 0,958 oxyderedes ved luftindblæsning (3 l/minut) under total tilbageløbskogning og fraskillelse af det dannede vand, først fem timer ved 240°C og derefter fire timer ved 300°C. Viskositeten ved 98,9°C (210°F) steg derved fra 2 cSt til 80 cSt. Derefter destilleredes der under vakuum (ca. 0,3 mm Hg). Derved blev der udtaget en top-

fraktion med kogepunkt ved 760 mm Hg på op til 325°C, udbytte 10%. Derefter blev der udtaget en mellemfraktion i området 325-375°C ved 760 mm Hg i et udbytte på 30%. Yderligere en fraktion blev udtaget ved 375-400°C ved 760 mm Hg med et udbytte på 10%. Som rest vandtes et produkt der koger over 400°C ved 760 mm Hg samt med et blødgøringspunkt (K&R) på 116°C, udbytte 50%. (Samtlige udbytter er angivet i forhold til den indvejede mængde før destillationen).

Eksempel 2

Eksempel 1 blev gentaget idet man gik ud fra en ekstrakt af et smøreoliedestillat i kogepunktsområdet 440-490°C. Ekstraktens VGC-værdi var 0,961. Luftindblæsningen skete i tre timer ved 240°C uden kondensattilbageføring og fire timer ved 300°C med kondensattilbageføring. Udbytte af topfraktionen var ca. 3%, af produktet i intervallet 325-275°C ca. 8%, i intervallet 375-400°C ca. 5% og i bundfraktionen 84%, alt regnet i forhold til den indvejede mængde før destillationen.

Eksempel 3

3,0 l af en fra et smøreoliedestillat i kogepunktsområdet 340-385°C vunden ekstrakt med en VGC-værdi på 0,960 oxyderedes ved luftindblæsning (3 l/minut) under total tilbageløbskøgning og med fraskillelse af det dannede vand i ti timer ved 300°C. Materialets blødgøringspunkt var derefter 88°C (K&R).

Derefter destilleredes der under vakuum (ca. 0,3 mm Hg). Derved blev der udtaget en topfraktion med kogepunkt ved 760 mm Hg på op til 375°C, udbytte 4 vægt%. Derefter blev der udtaget en fraktion i området 375-400°C ved 760 mm Hg i et udbytte på 18 vægt%. Som rest vandtes et produkt der koger over 400°C ved 760 mm Hg og som har et blødgøringspunkt (K&R) på 124°C, udbytte 71% regnet i forhold til den indvejede mængde før oxydationen.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåde til fremstilling af oxydationsprodukter af aromatiske mineraloliedestillater eller af aromatiske opløsningsmiddel-ekstrakter af sådanne destillater, k e n d e t e g n e t ved at et eller flere mineraloliedestillater og/eller opløsningsmiddel-ekstrakter af mineraloliedestillater med et indhold af aromatisk bundet kulstof svarende til en VGC-værdi på mindst 0,85, fortrinsvis mindst 0,90, og med en middelmolekylvægt på 150-600, fortrinsvis 200-500, oxyderes ved luftindblæsning på i og for sig kendt måde og det oxyderede destillat og/eller ekstrakt destilleres, idet der ved destillationen udtages en produktfraktion i temperaturintervallet ca. 320 til ca. 375°C ved 760 mm Hg og at der fra bundfraktionen isoleres en anden produktfraktion der koger ved temperaturer over ca. 400°C ved 760 mm Hg.
2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved at en yderligere produktfraktion udtages med et kogepunktsinterval på ca. 375-400°C ved 760 mm Hg.
3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved at bundfraktionen fra destillationen underkastes oxydation ved luftindblæsning, hvorefter produktfraktionen, der koger ved temperaturer over ca. 400°C, isoleres ved destillation eller ved afdampning af komponenter med lavere kogepunkt.
4. Fremgangsmåde ifølge krav 2 og 3, k e n d e t e g n e t ved at de forskellige produktfraktioner udtages i separate trin, som hver følger efter et oxydationstrin.
5. Fremgangsmåde ifølge et eller flere af kravene 1-4, k e n d e t e g n e t ved at en del af de ved et oxydationstrin med oxydationsgasserne bortgående komponenter fra destillatet og/eller ekstrakten kondenseres og tilbageføres i processen.
6. Fremgangsmåde ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved at produktfraktionen med et kogepunktsinterval på ca. 375-400°C ved 760 mm Hg udtages ved den første destillation.

Fremdragne publikationer:
