

Warszawa, 10 grudnia 1936 r.

URZĄD PATENTOWY



C 10g 17/06

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 23990.

Kl. 23 b, 1/05.

Naamlooze Vennootschap de Bataafsche Petroleum Maatschappij
(Haga, Niderlandy).

C 10g 17/06

Sposób rafinowania węglowodorów.

Zgłoszono 15 marca 1935 r.

Udzielono 7 października 1936 r.

Wynalazek niniejszy dotyczy rafinowania węglowodorów, zwłaszcza węglowodorów lekkich, np. benzyn krakowanych lub surowego benzenu, przeznaczonych do użytku jako paliwo do silników a zawierających duże ilości związków nienasyconych lub aromatycznych.

Wiadomo, że przy rafinowaniu podobnych mieszanin węglowodorowych zwykłym sposobem, t. j. za pomocą kwasu siarkowego, powstają znaczne straty, zwłaszcza składników takich, których obecność jest pożądana w produkcie końcowym, czyli związków aromatycznych i nienasyconych, a więc czynników przeciwstukowych w paliwie.

Proponowano już sposób, według którego stosuje się małą ilość kwasu sulfonowego zwykłego węglowodoru, ewentualnie podstawionego chlorowcem, o zawartości nie większej niż 10 atomów węgla w cząsteczce. Węglowodór przeznaczony do rafinowania może być przepuszczany przez kwas sulfonowy w fazie ciekłej lub gazowej. W tym ostatnio wymienionym przypadku pary węglowodoru można przepuszczać na przykład przez roztwór kwasu sulfonowego lub przez zawiesinę kwasu sulfonowego w cieczy organicznej. Prócz tego kwas sulfonowy musi być bardzo dokładnie oczyszczony od kwasu siarkowego, który łatwo ulega redukcji w wysokiej

temperaturze, przy czym produkty przemiany działają szkodliwie na materiał przeznaczony do oczyszczenia.

Sposób według wynalazku stanowi ulepszenie wyżej wymienionego sposobu i polega na przepuszczaniu węglowodorów znajdujących się w fazie parowej przez kwas sulfonowy razem z parą wodną.

Należałoby przypuszczać, iż przy ciągłym przepuszczaniu przez kwasy sulfonowe węglowodorów razem z parą wodną kwasy te ulegną hydrolizie i wskutek tego przestaną działać.

Stwierdzono jednak, że przy zachowaniu poniżej podanych warunków kwasy sulfonowe nie ulegają hydrolizie. Należy przestrzegać, aby nie dopuszczać z jednej strony kwasów sulfonowych, rozpuszczonych lub zawieszonych w obojętnym rozpuszczalniku organicznym, do zbyt znacznego stężenia, którego granicę określa się w przybliżeniu na około 10%, lepiej jednak 5% i nawet mniej, z drugiej zaś strony prowadzić przeróbkę w temperaturze tak wysokiej, żeby nie następowała znaczna hydroliza.

Zbytnią hydroliza tych kwasów prowadzi bowiem do zmniejszenia rozpuszczalności kwasu sulfonowego w rozpuszczalniku organicznym. Odpowiednia temperatura musi być ustalona w odniesieniu do każdego kwasu sulfonowego osobno.

Przy wytwarzaniu różnych mieszanin węglowodorów możliwość oczyszczania w obecności pary wodnej daje specjalne korzyści. Wiadomo, iż frakcje lekkie otrzymywane przy krakowaniu węglowodorów wymagają powtórnej destylacji w celu rozdzielania ich na poszczególne frakcje o żądanym punkcie wrzenia, przy czym destylację taką zwykle przeprowadza się za pomocą pary wodnej. Mieszaninę pary wodnej i węglowodoru otrzymaną przy tej destylacji przeprowadza się według wynalazku przed przejściem do chłodnicy przez roztwór lub zawiesinę kwasu sulfonowego.

Korzystniej jest przeprowadzać rafinowanie tak, aby środek rafinujący był wprowadzony do kolumny destylacyjnej, zaopatrzonej w pierścienie Raschig'a, przeciwnie do par węglowodorowych. W celu utrzymywania kwasów sulfonowych w obiegu kołowym należy dodawać odpowiednie ilości świeżego kwasu sulfonowego, aby utrzymać właściwe stężenie kwasu sulfonowego.

Przy stosowaniu sposobu według wynalazku można też łączyć różne urządzenia do rafinowania kolejno jedno z drugim. Jako kwasu sulfonowego używa się przede wszystkim kwasu benzenosulfonowego, nie ulegającego rozkładowi w temperaturze przeróbki 100° — 250°C i łatwo oddzielającego się od wody i kwasu siarkowego, oraz kwasu naftalenosulfonowego, jak również kwasu sulfonowego parachlorobenzenu, toluenu, ksylenu i kwasu metionowego ($CH_3(SO_3H)_2$).

Jako rozpuszczalników można używać na przykład destylatu z rozszczepiania, oleju gazowego lub oleju smarowego. Urządzenie, w którym odbywa się rafinowanie, musi być wykonane z materiału odpornego na nagryzanie i utlenianie lub pokryte takim materiałem.

Przykład. Benzynę krakowaną, otrzymywaną przy rozszczepianiu w fazie parowej, o liczbie oktanowej = 69, koloru według Saybolta nie do określenia, o ciężarze właściwym: 0,753, liczbie bromowej = 162, zawierającą 300 mg smoły w 100 cm³, poddaje się destylacji za pomocą pary wodnej. Mieszaninę par zawierającą około 10% pary wodnej przeprowadza się w temperaturze około 200°C kolejno przez dwie kolumny zaopatrzone w pierścienie Raschig'a. Do drugiej kolumny wprowadza się 2%-owy roztwór świeżego kwasu benzenosulfonowego, nie zawierającego wody ani kwasu siarkowego, w oleju smarowym, który to roztwór, częściowo zużyty, po dodaniu 1% świeżego kwasu sul-

fonowego przeprowadza się przez pierwszą kolumnę. Po skropleniu otrzymuje się benzynę o liczbie oktanowej = 71, koloru według Saybolta = 25, o ciężarze właściwym 0,752, liczbie bromowej = 150, zawierającą 7 mg smoły w 100 cm³. Straty przy rafinowaniu są nieznaczne. (Na szczególną uwagę zasługuje liczba oktanowa, której wartość jako wskaźnika stukania benzyny jest mniejsza, niż w benzynach otrzymywanych innymi sposobami). Stosunkowo małe zmniejszenie liczby bromowej wskazuje na to, iż składniki nienasycone były mało naruszone podczas przeróbki. Smoła została usunięta prawie całkowicie.

Zawartość smoły była określona według metody Voorhees'a i Eisingera. W pierwszym przypadku ilość jej stanowiła 1300, a w drugim tylko 20. Sposób według wynalazku może być również stosowany z powodzeniem do oczyszczania surowego benzenu i materiałów podobnych.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób rafinowania węglowodorów, zwłaszcza węglowodorów lekkich, używanych jako paliwo do silników i zawierających duże ilości związków nienasyconych lub aromatycznych, znamienny tym, że węglowodory poddawane rafinowaniu przeprowadza się w fazie parowej razem z parą wodną przez roztwór lub zawiesinę kwasu sulfonowego, ewentualnie podstawionego chlorowcem, w obojętnej cieczy organicznej zawierającej 10 — 5% i mniej kwasu sulfonowego w temperaturze tak wysokiej, aby uniknąć znaczniejszego rozcieńczenia kwasu sulfonowego.

Naamlooze Vennootschap
de Bataafsche
Petroleum Maatschappij.
Zastępca: Inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.