

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWAURZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

63573

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 10.VIII.1966 (P 116 043)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 15.X.1971

Kl. 12 a, 23/01

MKP C 07 c, 139/00

UKD

Współtwórcy wynalazku: Alfred Hopfinger, Aleksandra Gasztych, Ewa Łęka-
wska, Ludwik Kossowicz, Maria Kantor, Jan Ruta, Ma-
rian Nowak

Właściciel patentu: Przedsiębiorstwo Państwowe Rafineria Nafty Jasło, Jasło
(Polska)

Sposób sulfonowania produktów naftowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób sulfonowania produktów naftowych o ciężarze molowym od 120 do 750 za pomocą gazowego trójtlenku siarki.

Sulfonowanie różnorodnych frakcji ropy naftowej jest ogólnie znane. Jako czynniki sulfonujące stosuje się np. kwas siarkowy, oleum, kwas chlorosulfonowy, gazowy trójtlenek siarki lub roztwór trójtlenku siarki w ciekłym dwutlenku siarki.

Znane są metody prowadzenia procesów sulfonowania w sposób periodyczny, półciągły i ciągły przy użyciu różnego typu reaktorów. W szczególności, jeżeli jako czynnika sulfonującego używa się gazowego trójtlenku siarki, sulfonowanie przeprowadzać można w kolumnach z wypełnieniem lub bez wypełniania, w różnego typu zbiornikach metodą barbotażową, przy zastosowaniu sposobów fluidyzacyjnych oraz reaktorów szczelinowych.

Znane jest również sulfonowanie metodą cyrkulacyjną destylatów naftowych w celu otrzymania np. środków myjących. Po uprzednim oddzieleniu węglowodorów nienasyconych podstawowy proces sulfonowania węglowodorów aromatycznych prowadzi się w temperaturze 40°C przez dziewięciokrotne powtórzenie następujących operacji: sulfonowania, oddzielenia kwaśnych odpadów, neutralizacji 25% roztworem sody kalcynowanej, wydzielania produktu i poddania go kolejnemu sulfonowaniu. Recykulacja jest prowadzona w celu stopniowego wydzielania sulfonianów sodowych, gdyż bez wydzielania produktów już zsulfonowanych nie można uzyskać wysokiego stopnia przesulfonowania.

2

Wadą wszystkich znanych sposobów sulfonowania produktów naftowych jest powstawanie nierozpuszczalnych w wodzie i produktach naftowych sulfokwasów i produktów ich polimeryzacji o dużej lepkości i gęstości co uniemożliwia prowadzenie procesu w szczególnie korzystnych sulfonatorach szczelinowych, jak też pogarsza jakość otrzymanego produktu.

Produkty polimeryzacji tworzą się wskutek dodatkowego działania utleniającego czynnika sulfonującego, w wyniku którego powstają różnorodne, nietrwałe związki o charakterze nadtlenu. Nadtlenu te ulegając rozpadowi do wolnych rodników, stanowią, szczególnie w obecności czynnika sulfonującego, niezwykle aktywne inicjatory procesu polimeryzacji zarówno węglowodorów jak i utworzonych sulfokwasów. Stwierdzono, że przy sulfonowaniu w temperaturze 45°C, oleju mineralnego o ciężarze molowym 400, przez powolne przepuszczanie mieszaniny gazowej zawierającej powietrze i około 8% molowych trójtlenku siarki, w początkowym okresie powstają wyłącznie sulfokwasy a dopiero po upływie 12 minut zaczynają się tworzyć ciemne gudrony, przy czym szybkość ich powstawania zwiększa się tak, jak przy reakcjach typowo autokatalitycznych.

Celem wynalazku jest uniknięcie, w procesach sulfonowania produktów naftowych, powstawania sulfokwasów i ich polimerów nierozpuszczalnych w produktach naftowych i wodzie i tworzących gudrony, przez znalezienie takich warunków sulfonowania, aby nie zachodził proces polimeryzacji sulfokwasów. Sposobem według wynalazku sulfonowanie prowadzi się w takich warun-

kach, które pozwalają przerywać kontakt produktu z czynnikiem sulfonującym zanim zapoczątkowany zostanie proces polimeryzacji. W tym celu częściowo zsulfonowany produkt naftowy bez oddzielania części niesulfonowanej usuwa się poza strefę reakcji, gdzie pod nieobecność czynnika sulfonującego następuje rozkład inicjatorów polimeryzacji, bądź wytwarzają się nowe mikro ilości inhibitorów polimeryzacji, po czym produkt ten bez wydzielania z niego części zsulfonowanej poddaje się ponownemu sulfonowaniu. Kolejne etapy sulfonowania i dezaktywacji powtarza się wielokrotnie, aż do osiągnięcia wymaganego stopnia przesulfonowania. Produkt sulfonowany cyrkuluje w układzie: sulfonator-zbiornik dezaktywacyjny-sulfonator, przy czym czas zetknięcia się substratów nie przekracza 5 minut a czas dezaktywacji wynosi od 3 minut do 4 godzin zależnie od wielkości zbiornika dezaktywacyjnego.

Sposobem według wynalazku sulfonować można różne produkty naftowe jak np. oleje mineralne, korzystnie oleje mineralne o lepkości powyżej $7^{\circ}\text{E}/50^{\circ}\text{C}$ i gęstości powyżej $0,890\text{ g/cm}^3$, oleje mineralne stanowiące pozostałości np. pozostałości po oddestylowaniu dodecylobenzenów itp. Sulfonowanie prowadzi się w zwykłe stosowanych warunkach to jest w temperaturze $20-100^{\circ}$. Jako czynnik sulfonujący stosuje się gazowy trójtlenek siarki, rozcieńczony gazami obojętnymi, korzystnie o zawartości 8% molowych SO_3 w mieszaninie.

Schemat procesu sulfonowania według wynalazku przedstawiono na fig. 1. Produkt naftowy tłoczy się przewodem 1 do reaktora 3, do którego równocześnie przewodem 2 doprowadza się gazowy trójtlenek siarki. Doprowadzone substraty kontaktuje się w sulfonatorze 3 przez okres nie przekraczający 5 minut.

Następnie częściowo zsulfonowany produkt podaje się przewodem 4 do zbiornika dezaktywacyjnego 5, gdzie przebywa on nie krócej niż 3 minuty i nie dłużej niż 4 godziny. Gazy poreakcyjne odprowadzane są z tego zbiornika na zewnątrz układu przewodem 6. Po upływie minimalnego czasu dezaktywacji produkt ze zbiornika dezaktywacyjnego 5 pompuje się pompą 8 przez przewody 7 i 9 do sulfonatora 3. Obieg ten powtarza się do uzyskania odpowiedniego stopnia przesulfonowania. Zależnie od możliwości, sulfonowanie według wynalazku można prowadzić metodą periodyczną, półciągłą, ciągłą lub kaskadową.

W porównaniu ze znanymi sposobami sulfonowania, sposób według wynalazku pozwala na osiągnięcie wysokiego stopnia przesulfonowania bez konieczności wydzielania zsulfonowanej już części produktu i stosowania operacji pośrednich takich jak: odstawanie gudronu i neutralizacja.

Przykład I. Sulfonowanie prowadzi się metodą ciągłą stosując aparaturę pokazaną na fig. 2. Olej mineralny o ciężarze molowym 400 i następującym składzie grupowym: zawartość węglowodorów aromatycznych — 24% wagowych, zawartość węglowodorów nftenowych — 33% wagowych, zawartość węglowodorów parafinowych — 43% wagowych, podaje się przewodem 1 z szybkością 500 kg/godzinę do dolnej części reaktora szczelinowego 3, do którego równocześnie wprowadza się przewodem 2 gazowy czynnik sulfonujący o następującym składzie: 8% molowych, SO_3 , 0,5% molowych SO_2 , 7,8% molowych O_2 , 83,7% molowych N_2 w takiej ilości, aby przy jednokrotnym przejściu przez reaktor stopień zsulfonowania nie przekraczał 5%. Re-

aktory szczelinowe 3, 3a i 3b o wysokości 110 cm, szerokości szczeliny reakcyjnej 3,0 mm, chłodzone są wodą o temperaturze 15°C .

Sulfonowanie prowadzi się w temperaturze 45°C przez okres 1 minuty, przy czym temperatura surowca przy wejściu do reaktora jest równa temperaturze produktu zsulfonowanego przy wyjściu z reaktora. Po przejściu przez reaktor 3, produkt sulfonowany przewodem 4 przepływa do zbiornika dezaktywacyjnego 5, o pojemności 40 litrów, gdzie przebywa 5 minut, a następnie przewodem 7, pompą 8 i przewodem 9 podaje się go do następnego reaktora szczelinowego 3a, do którego doprowadza się równocześnie przewodem 2a świeży czynnik sulfonujący.

Po przejściu przez reaktor 3a podaje się produkt sulfonowany przewodem 4a do zbiornika dezaktywacyjnego 5a, po czym powtarza się cykl sulfonowania i dezaktywacji. Przewodami 6, 6a i 6b odprowadza się gazy poreakcyjne. Ilość elementów składających się z reaktora, zbiornika dezaktywacyjnego i pompy wynosi 12, tak że stopień przesulfonowania produktu wynosi 60% w stosunku do zawartości węglowodorów aromatycznych. Otrzymany w ten sposób produkt stanowi czerwono-brązową klarowną ciecz nie zawierającą polimerów.

Przykład II. Sulfonowanie prowadzi się metodą periodyczną stosując aparaturę pokazaną na fig. 1. Olej mineralny o ciężarze molowym 400 i następującym składzie grupowym: zawartość węglowodorów aromatycznych — 24% wagowych, zawartość węglowodorów nftenowych — 33% wagowych, zawartość węglowodorów parafinowych i izoparafinowych — 43% wagowych, podaje się przewodem 1 z szybkością 500 kg/godzinę do dolnej części reaktora szczelinowego 3, do którego przewodem 2 doprowadza się gazowy czynnik sulfonujący o składzie: 8% molowych SO_3 , 0,5% molowych SO_2 , 7,8% molowych O_2 i 83,7% molowych N_2 .

Czas przebywania reagentów w sulfonatorze 3 wynosi 3 minuty. Następnie produkt sulfonowany 4 podaje się do zbiornika dezaktywacyjnego 5 o pojemności 2000 litrów, przy czym okres przebywania produktu sulfonowanego w zbiorniku wynosi 4 godziny. Ze zbiornika 5 pompą 8 o wydajności 500 kg/godzinę produkt podaje się przewodami 7 i 9 ponownie do sulfonatora 3.

Temperatura sulfonowania wynosi 45°C . Po 10-krotnym powtórzeniu obiegu produktu sulfonowanego stopień zsulfonowania wynosi 52% w stosunku do zawartości węglowodorów aromatycznych.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób sulfonowania produktów naftowych o ciężarze molowym od 120 do 750 metodą cyrkulacyjną, za pomocą rozcieńczonego trójtlenku siarki, w temperaturze $20-100^{\circ}\text{C}$, znamienny tym, że produkty naftowe sulfonuje się rozcieńczonym trójtlenkiem siarki w czasie nie przekraczającym 5 minut, a uzyskany, częściowo przesulfonowany produkt poddaje się dezaktywacji przez usunięcie go poza strefę reakcji i przerwanie kontaktu z czynnikiem sulfonującym na okres od 3 minut do 4 godzin, po czym bez wydzielania z niego części zsulfonowanej poddaje ponownemu sulfonowaniu, przy czym kolejne etapy sulfonowania i dezaktywacji powtarza się wielokrotnie aż do uzyskania wymaganego stopnia przesulfonowania.

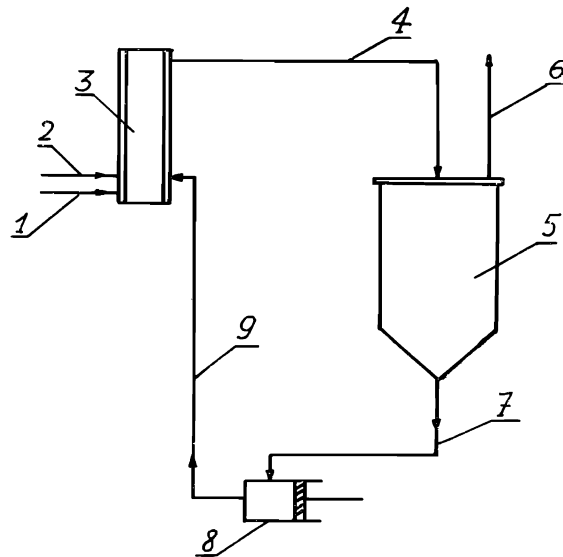


Fig. 1

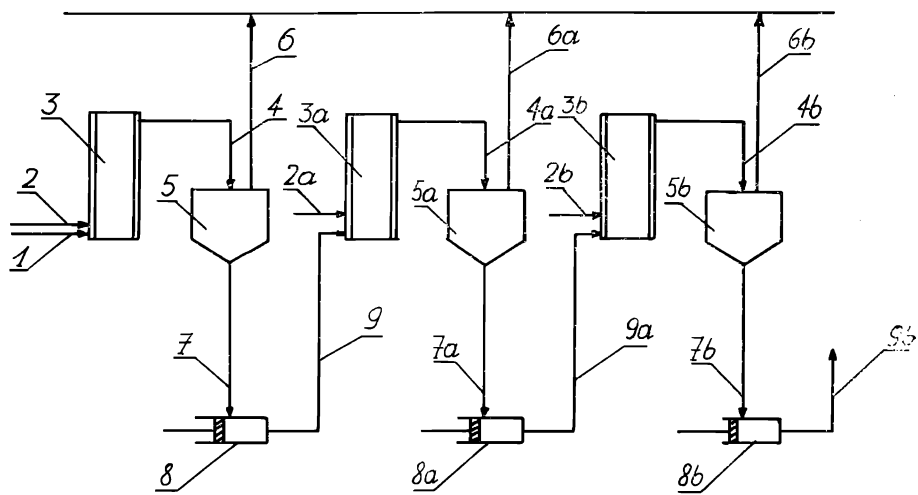


Fig. 2