



Opublikowano dnia 30 czerwca 1955 r.



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 37673

Kl. 23 b, 1/05

Polska Akademia Nauk *)

Warszawa, Polska

Sposób usuwania związków nienasyconych z mieszanin węglowodorów

Udzielono patentu z mocą od dnia 9 kwietnia 1954 r.

Usuwanie węglowodorów nienasyconych z mieszanin węglowodorów jest bardzo ważnym procesem technologicznym w przemyśle petrochemicznym. Głównymi surowcami zawierającymi olefiny są: smoła niskotemperaturowa, nafta, a przede wszystkim produkty syntezy Fischer Tropscha, gdzie w niższych frakcjach ilość związków nienasyconych dochodzi średnio do 40%. Jak wiadomo, olefiny są związkami bardzo czynnymi chemicznie i ulegają łatwo polimeryzacji, powodując powstanie produktów smolistych; z tego powodu koniecznym jest usunięcie ich z tych frakcji węglowodorów, które, jak np. benzyna znajdują zastosowanie jako paliwa silnikowe. Stosowanie bowiem benzyny zawierającej dużą ilość produktów

podlegających zesmalaniu powoduje zaklekanie się przewodów wylotowych oraz spadek mocy silnika.

Metoda ekstrakcji węglowodorów nienasyconych za pomocą kwasu siarkowego jest ogólnie znana. Wymaga ona jednak dużego zużycia kwasu siarkowego, ponieważ olefiny stosunkowo trudno się w nim rozpuszczają. Aby więc proces usuwania olefinów przebiegał z większą wydajnością, stosowano różnego rodzaju katalizatory oraz prowadzono reakcję w podwyższonej temperaturze i pod zwiększonym ciśnieniem. Stosowano także substancje odwadniające (np. P_2O_5).

Przedmiotem wynalazku jest sposób usuwania związków nienasyconych z mieszanin węglowodorów, polegający na tym, że daną mieszaninę węglowodorów ekstrahuje się stężonym kwasem siarkowym zmieszanym uprzednio z takim związkiem organicznym, który z kwasem siarkowym wchodzi w reakcję, lub rozpuszcza się w nim, np.

* Właściciel patentu oświadczył, że twórcami wynalazku są Wojciech Świętosławski, Janina Górzyńska, Halina Majewska i Janina Werle.

z zasadą organiczną, alkoholem, odpowiednią frakcją związków nienasyconych i innymi.

Istotą modyfikacji powyższej polega na tym, że wprowadzony do kwasu związek organiczny zwiększa rozpuszczalność olefinów w kwasie siarkowym. Należy przy tym zaznaczyć, że w procesie ekstrakcji dużą rolę odgrywa czas zetknięcia się kwasu siarkowego z mieszaniną węglowodorów. Optymalny czas zetknięcia się zależy od temperatury, w jakiej prowadzi się proces i musi być na tyle krótki, by dimery lub inne polimery, powstające w wyniku reakcji wtórnej podczas rozpuszczania się olefinów w kwasie siarkowym, nie

wydzieliły się z warstwy kwasowej i nie przeszły do odolefinowanej mieszaniny węglowodorów.

Sposób usuwania związków nienasyconych z mieszanin węglowodorów wyjaśniają następujące przykłady:

Przykład I. Do cylinderka miarowego wlewano po 15 ml mieszaniny ekstrakcyjnej, np. jednej z podanych wyżej, oraz 10 ml frakcji syntyny wrzącej np. w granicach temperatur 66° — 73° C. Zawartość cylinderka silnie wytrząsano. Po rozwarstwieniu z przyrostu objętości warstwy dolnej, obliczano procentową ilość wyekstrahowanych olefinów. Wyniki zestawiono w tabelce.

S y n t y n a		Mieszanina ekstrakcyjna		% wyekstrah. olefinów
frakcja	ilość	skład	ilość	
66° — 73°	10 ml	kwas siark. stęż.	15 ml	6
66° — 73°	10 ml	kwas siark. stęż. woda	7,5 ml 7,5 ml	2
66° — 73°	10 ml	kwas siark. stęż. siarczan lutydyny	7,5 ml 7,5 ml	13

Jak widać z powyższych doświadczeń, obecność siarczanu lutydyny przyczyniła się do powiększenia ilości wyekstrahowanych olefinów.

Przykład II. Przygotowuje się mieszaninę ekstrakcyjną składającą się z 70 ml kwasu siarkowego stężonego i 12 ml alkoholu metylowego. 200 ml syntyny wrzącej np. w granicach temperatur 42° — 47° C i zawierającej 28% olefinów wytrząsa się z małymi porcjami powyższej mieszaniny. Warstwę kwasową oddziela się szybko od warstwy olejowej. W ten sposób można wyekstrahować 28% olefinów, czyli całkowitą ilość olefinów zawartych w przerabianej frakcji syntyny.

Przykład III. 100 ml frakcji syntyny, wrzącej np. w granicach temperatur 33° — 38° C i zawierającej 29% olefinów, przemywa się mieszaniną ekstrakcyjną złożoną ze 100 ml stężonego kwasu siarkowego i 6 ml alkoholu metylowego. Otrzymuje się przyrost warstwy kwaśnej o 26 ml. Do oddzielonej w rozdzielaczu warstwy kwasowej dodaje się 80 ml kwasu siarkowego. Tą mieszaniną przemywa się 500 ml frakcji syntyny wrzącej w granicach temperatur 78° — 80° C i zawierającej 21,6% olefinów. Przyrost dolnej warstwy kwasowej wynosi 104 ml. Wyekstrahowuje się

więc 20,8% olefinów, czyli 96% zawartych w tej frakcji związków nienasyconych.

W przypadku użycia do ekstrakcji olefinów z tej samej frakcji syntyny (wrzącej w granicach temperatur 78° — 88°) czystego stężonego kwasu siarkowego wyekstrahowuje się tylko 45% całej ilości olefinów zawartych w tej frakcji.

Przykład IV. Mieszaniną 30 ml alkoholu izoamyłowego ze 180 ml stężonego kwasu siarkowego ekstrahuje się 500 ml frakcji syntyny wrzącej w granicach temperatur 78° — 88° C. Mieszaninę ekstrakcyjną dodaje się małymi porcjami do syntyny, silnie wytrząsa i natychmiast po rozwarstwieniu rozdziela. W ten sposób usuwa się 100% olefinów z badanej frakcji syntyny.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób usuwania związków nienasyconych z mieszanin węglowodorów, znamieny tym, że daną mieszaninę węglowodorów ekstrahuje się mieszaniną stężonego kwasu siarkowego z takim związkiem organicznym, który rozpuszcza się lub reaguje z kwasem siarkowym np. z zasadą organiczną, alkoholem, odpowiednią frak-