

1.
POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

56946

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 11.VII.1966 (P 115 544)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 10.III.1969

Kl. 12 o, 19/01

MKP C 07 c 11/02

UKD

Współtwórcy wynalazku: prof. mgr inż. Stefan Niementowski, mgr inż.
Stanisław Ligęza, inż. Jadwiga Mosurska

Właściciel patentu: Instytut Technologii Nafty, Kraków (Polska)

Sposób otrzymywania normalnych afla-olefin na drodze termicznego krakowania gazu parafinowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania normalnych alfaolefin na drodze termicznego krakowania gazu parafinowego, przy czym sposób ten umożliwia uzyskanie olefin o łańcuchach węglowych do C_{24} .

Znane są metody otrzymywania alfa-olefin na drodze termicznego krakowania koncentratów parafinowych, lub wazelin, zwykle w temperaturach 400—600°C i przy ciśnieniach do 5 atn, przy czym po odprowadzeniu produktu, który uległ krakowaniu pozostałość zawraca się ponownie do strefy krakowania. Krakowanie prowadzi się w fazie ciekłej albo w fazie gazowej, jednostopniowo lub dwustopniowo. Przy dwustopniowych sposobach krakowania surowiec poddaje się wstępnemu odparowaniu i następnie krakowaniu.

Znane sposoby wytwarzania alfa-olefin prowadzi do otrzymywania mieszaniny n- i izo- alfa-olefin, przy czym długość ich łańcucha węglowego nie przekracza 20 atomów węgla. Tego rodzaju olefiny, użyte do syntezy środków powierzchniowo-czynnych dają produkty nie ulegające w pełni biologicznemu rozkładowi w ściekach i nie nadające się do produkcji depresatorów olejowych.

Jako surowce nadające się do otrzymywania normalnych alfa-olefin na drodze krakowania stosuje się np. parafiny z denormalizacji produktów naftowych na sitach molekularnych, koncentrat parafinowy z odparafinowania olejów mocznikiem oraz gaz parafinowy.

2

W przypadku termicznego krakowania parafin z denormalizacji otrzymuje się normalne alfa, olefiny o długości łańcucha węglowego $C_2 - C_{14}$, a olefiny o łańcuchu węglowym $C_2 - C_{16}$ uzyskuje się z krakowania koncentratu parafinowego otrzymanego z odparafinowania olejów mocznikiem. Natomiast n-alfa-olefiny o długości łańcucha węglowego do C_{20} uzyskuje się z gazu parafinowego o zakresie temperatur wrzenia 300—450°C.

Stwierdzono, że można otrzymać na drodze krakowania termicznego węglowodorów parafinowych normalne alfa-olefiny o długości łańcucha do C_{24} , jeżeli krakowaniu poddaje się gaz parafinowy o zakresie temperatur wrzenia 400—570°C, otrzymany z ciężkich olejów parafinowych rafinowanych selektywnie, następnie odparafinowanych selektywnymi rozpuszczalnikami, a nieprzereagowaną pozostałość przed zawróceniem jej do procesu krakowania podda destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem 20—60 mm Hg, co umożliwi oddzielenie olefin $C_{21} - C_{24}$. Dotychczas olefiny te ulegały rozkładowi na niższe olefiny, gdyż całą pozostałość po krakowaniu zawierającą również część nierozłożonego surowca zawracano ponownie do krakowania.

Oddzielenie olefin $C_{21} - C_{24}$ od nieprzereagowanej pozostałości przeprowadza się na drodze destylacji próżniowej w następujących warunkach:

ilość pól w kolumnie do 15
ciśnienie na szczycie kolumny 20 do 60 mm Hg
temperatura na szczycie kolumny 222 do 253°C
temperatura u dołu kolumny 338 do 366°C
orosienie 1 : 1 do 2 : 1

Surowiec stosowany w sposobie według wynalazku zawierający węglowodory n-alfa-parafinowe o 40 i więcej atomach węgla, poddaje się krakowaniu w temperaturze 480—590°C pod ciśnieniem nie wyższym od 7 atn.

We wszystkich przypadkach krakowanie prowadzi się w obecności pary wodnej lub gazu obojętnego, w ilości 10—100% wagowych, liczonych na wsad, przy czym czas reakcji wynosi 0,5 — 6 sekund. Proces prowadzi się jednostopniowo w fazie ciekło-parowej sposobem ciągłym.

Przykład. Jako surowca użyto gaczu parafinowego z ropy romaszkinińskiej, otrzymanego z oleju parafinowego rafinowanego selektywnie oraz odparafinowanego selektywnymi rozpuszczalnikami. Gacz posiadał gęstość 0,923 g/cm³ przy 20°C i temperaturę krzepnięcia 62°C oraz zawartość oleju w ilości 4,15% wagowych, a zakres temperatury wrzenia gaczu wynosił 421—535°C. Krakowanie prowadziło się pod ciśnieniem 5—6 atn, w temperaturze 550—565°C, stosując dodatek pary wodnej w ilości 30% wagowych w przeliczeniu na wsad, czas reakcji wynosił 1,5 sek. Przy jednorazowym przejściu przez piec reakcyjny rozkładowi uległo 25—30% surowca. Produkty krakowania oddzielono wstępnie od pozostałości otrzymując n-alfa-olefiny do C₂₀. Z pozostałości po krakowaniu oddestylowano pod próżnią n-alfa-olefiny C₂₁ — C₂₄ w następujących warunkach:

ilość pól w kolumnie 15
ciśnienie na szczycie kolumny 20 mm Hg
temperatura na szczycie kolumny 222°C
temperatura u dołu kolumny 334°C
orosienie 2 : 1

Następnie przerobioną tak pozostałość zawrócono po zmieszaniu ze świeżym surowcem ponownie do reakcji krakowania. Przy takich warunkach krakowania bilans otrzymanych produktów był następujący:

	% wagowy
gaz krakingowy	36
olefiny ciekłe C ₅ —C ₂₀	59
pozostałość	3
straty	2
razem:	100

15 Skład frakcyjny olefin C₅—C₂₄:

C ₅ —C ₇	— 12% wagowych	40—140°C
C ₈ —C ₉	— 8% wagowych	140—170°C
C ₁₀ —C ₁₄	— 17% wagowych	170—240°C
C ₁₅ —C ₂₀	— 18% wagowych	240—340°C
C ₂₁ —C ₂₄	— 4% wagowych	340—395°C

Temperatury wrzenia podano w przeliczeniu na ciśnienie atmosferyczne.

25 Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania normalnych alfa-olefin na drodze termicznego krakowania gaczu parafinowego w temperaturze 480—590°C pod ciśnieniem podwyższonym do 7 atn, w czasie reakcji 0,5—6 sekund, w obecności pary wodnej lub gazu obojętnego, przy zastosowaniu zawracania pozostałości do ponownego krakowania, **znamienny tym**, że krakowaniu poddaje się gacz parafinowy o zakresie temperatur wrzenia 400—576°C, a nierozłożoną pozostałość przed zawróceniem jej do krakowania poddaje się destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem 20—60 mm Hg, przy czym oddestylowują normalne alfa-olefiny o długości łańcucha C₂₁ — C₂₄.