



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 84 12 18 (P. 251052)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 86 07 01

Cpis patentowy opublikowano: 88 09 30

Int. Cl.⁴
C10G 17/08
C07C 143/30

CZYTELNIA

Urząd Patentowy

Twórcy wynalazku: Franciszek Steinmec, Ryszard Dettloff, Alfred
Bednarski, Jan Moskała, Robert Bachłaj, Andrzej
Cebulski, Zbigniew Mrowiec

Uprawniony z patentu: Instytut Technologii Nafty, Kraków (Polska)

Sposób wytwarzania kwasów naftosulfonowych i olejów białych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kwasów naftosulfonowych i olejów białych na drodze sulfonowania oleju naftowego.

W trakcie oddziaływania na olej naftowy czynnika sulfonującego, zazwyczaj gazowego trójtlenku siarki, węglowodory aromatyczne zawarte w oleju ulegają przekształceniu w skomplikowaną mieszaninę kwasów sulfonowych rozpuszczalnych i nierozpuszczalnych w oleju. W typowym procesie produkt sulfonowania oleju naftowego poddaje się odstawaniu w wyniku którego oddziela się nierozpuszczalne w oleju kwasy sulfonowe. Kwasy naftosulfonowe rozpuszczone w oleju wydziela się poprzez ekstrakcję wodnymi roztworami alkoholi. Pozostały olej zawierający głównie węglowodory izoparafinowe i naftenowe po dodatkowej rafinacji stanowi olej biały.

W opisie patentowym PRL 96855 przedstawiono sposób wytwarzania kwasów naftosulfonowych i olejów białych, w którym produkt sulfonowania oleju naftowego poddaje się, bez uprzedniego wydzielenia odpadowych i nierozpuszczalnych w oleju kwasów sulfonowych, ekstrakcji roztworem wodno-alkoholowym. Kwasy naftosulfonowe wydziela się z roztworu wodno-alkoholowego poprzez ekstrakcję benzyną i następnie odpędzenie rozpuszczalnika. Olej pozbawiony kwasów sulfonowych poddaje się rafinacji końcowej uzyskując olej biały. Metoda powyższa wymaga stosowania skomplikowanych sposobów oczyszczenia i wydzielenia

2

kwasów naftosulfonowych, stwarza trudności w utylizacji odpadowych, nierozpuszczalnych w oleju kwasów sulfonowych oraz trudności aparaturowe związane z silnym korozyjnym oddziaływaniem roztworów wodnych kwasu siarkowego.

Istotą wynalazku jest sposób bezodpadowego wytwarzania kwasów naftosulfonowych i olejów białych, poprzez sulfonowanie gazowym trójtlenkiem siarki, rafinowanego selektywnym rozpuszczalnikiem i odparafinowanego oleju naftowego o odpowiednim składzie węglowodorowym oraz wydzielenie kwasów naftosulfonowych przy użyciu acetonu.

Sposób według wynalazku polega na poddaniu rafinatu olejowego uzyskanego przez rafinację furfurolem przy stosunku furfuroli-olej 2,6—3,8:1 w temperaturze 60—130°C, odparafinowanie rozpuszczalnikowe w temperaturze poniżej —18°C, korzystnie rafinację wodorem, destylatu próżniowego o zakresie temperatur wrzenia frakcji 5—95% mas. 350—530 z rozdestylowania parafinowej ropy naftowej, o lepkości kinematycznej w temperaturze 50°C 15—28 mm²/s, zawartości węglowodorów aromatycznych 14—29% mas., w tym monocyklicznych powyżej 12% mas., korzystnie powyżej 16% mas., dwucyklicznych poniżej 6% mas., korzystnie poniżej 3% mas., trójcyklicznych poniżej 3% mas., korzystnie poniżej 1% mas., oznaczonych metodą spektrometrii w nadfiolecie oraz średniej masie cząsteczkowej 330—430, ko-

rzystnie 360–400, minimum dwukrotnemu sulfonowaniu w temperaturze 30–80°C gazem kontaktowym zawierającym 4–8% mas., trójtlenku siarki, tak aby po pierwszym sulfonowaniu liczba kwasowa wynosiła nie więcej niż 40 mg KOH/g, korzystnie 15–30 mg KOH/g i konwersji uległo nie więcej niż 70% mas. węglowodorów aromatycznych, korzystnie 30–50% mas., wydzielając po każdym sulfonowaniu kwasy naftosulfonowe poprzez ekstrakcję acetonem w temperaturze 15–50°C przy stosunku aceton-olej sulfonowany 0,3–2,5:1, a następnie uzyskany po zakończeniu procesu sulfonowania i ekstrakcji kwasów naftosulfonowych olej poddaje się dalszej przeróbce znanymi metodami.

W sposobie według wynalazku uzyskuje się w procesie sulfonowania olejowy roztwór kwasów naftosulfonowych o niskim stężeniu, nie zawierający nierozpuszczalnych w oleju kwasów sulfonowych, stanowiących odpad trudny do utylizacji. Ekstrakcja acetonem tak uzyskanych kwasów naftosulfonowych umożliwia wytworzenie kwasów naftosulfonowych o stężeniu 50–70% mas. oraz oleju o bardzo niskiej koncentracji węglowodorów aromatycznych. Sposób ten charakteryzuje się dużą prostotą wykonania, eliminuje konieczność stosowania skomplikowanych procesów oczyszczenia oraz zmniejsza problemy korozyjne poprzez uniknięcie wprowadzenia do procesu wody tworzącej z kwasami naftosulfonowymi oraz towarzyszącym im w niewielkiej ilości kwasem siarkowym środowisko silnie korozyjne. Wytworzony po procesie sulfonacji i ekstrakcji kwasów naftosulfonowych olej zawierający 1–3% mas. węglowodorów aromatycznych poddaje się dalszej przeróbce dla uzyskania oleju białego o zawartości węglowodorów aromatycznych poniżej 0,5% mas. Stosuje się w tym celu proces uwodornienia lub rafinacji oleum i ziemią aktywną. Poprzez zastosowanie procesu frakcjonowanej destylacji próżniowej możliwe jest wytworzenie olejów białych o różnicowanym zakresie lepkości.

Przykład. Poddano procesowi sulfonowania gazowym trójtlenkiem siarki olej naftowy uzyskany z destylatu próżniowego o zakresie temperatur wrzenia frakcji 5–95% mas. 405–497°C z rozdestylowania parafinowej ropy naftowej, poddanego rafinacji furfurolem przy stosunku furfurol-olej 2,9:1 w temperaturze górna kolumny 105°C, dół kolumny 70°C, odparafinowaniu w mieszaninie rozpuszczalników dwuchloroeton-chlorek metylenu przy stosunku rozpuszczalnik-olej 6:1 mas. w temperaturze –24°C, rafinacji wodorem w temperaturze 276°C, przy ciśnieniu 2,7 MPa wobec katalizatora siarczowego Co-Mo-Fe osadzonego na Al_2O_3 , o lepkości kinematycznej w temperaturze 50°C 19,2 mm²/s, wskaźniku lepkości 107, temperaturze krzepnięcia –19°C, zawierający 21,0% mas. węglowodorów aromatycznych, w tym jednopierścieniowych 18,6% mas., dwupierścieniowych 1,9% mas. i trójpierścieniowych 0,5% mas., oznaczonych metodą spektrometrii w nadfiolecie, średniej masie cząsteczkowej 381. Proces sulfonowania prowadzono trzykrotnie metodą ciągłą w kaskadzie czterech sulfonatorów stosując gaz sulfonujący w ilości 450 Nm³/

/godz. zawierający 5,1% mas. trójtlenku siarki, uzyskany przez utlenienie dwutlenku siarki mieszaniną tlenu i azotu na katalizatorze wanadowym. Pierwsze sulfonowanie prowadzono przy przepływie oleju 3,7 Mg/godz. w temperaturze: sulfonator pierwszy 35°C, drugi 42°C, trzeci 49°C i czwarty 53°C. Uzyskano olej sulfonowany o liczbie kwasowej 23,9 mg KOH/g i zawartości kwasów naftosulfonowych 14,1% mas., nie zawierający nierozpuszczalnych w n-heksanie kwasów sulfonowych. Olej ten poddano ekstrakcji acetonem w temperaturze 26°C przy stosunku aceton-olej sulfonowy 1,6:1 mas.

Po oddzieleniu acetonu olej pozbawiony kwasów naftosulfonowych poddano drugiemu sulfonowaniu przy przepływie oleju 4,2 Mg/godz. w temperaturze: sulfonator pierwszy 38°C, drugi 43°C, trzeci 51°C i czwarty 55°C. Uzyskano olej sulfonowy o liczbie kwasowej 8,9 mg KOH/g i zawartości kwasów naftosulfonowych 6,2% mas., nie zawierający nierozpuszczalnych w n-heksanie kwasów sulfonowych. Olej ten poddano ekstrakcji acetonem w temperaturze 26°C przy stosunku aceton-olej sulfonowany 1,0:1. Po oddzieleniu acetonu olej pozbawiony kwasów naftosulfonowych poddano trzeciemu sulfonowaniu przy przepływie oleju 4,9 Mg/godz. w temperaturze: sulfonator pierwszy 41°C, drugi 49°C, trzeci 60°C i czwarty 65°C. Uzyskano olej sulfonowany o liczbie kwasowej 5,2 mg KOH/g i zawartości kwasów naftosulfonowych 2,7% mas., nie zawierający nierozpuszczalnych w n-heksanie kwasów sulfonowych. Olej ten poddano ekstrakcji acetonem w temperaturze 28°C przy stosunku aceton-olej sulfonowany 0,7:1. Kwasy naftosulfonowe uzyskane w toku poszczególnych sulfonacji i ekstrakcji połączono razem uzyskując kwasy o charakterystyce: zawartość kwasów naftosulfonowych 53,2% mas., liczba kwasowa 75,4 mg KOH/g, zawartość kwasu siarkowego 1,1% mas. Olej po trzecim sulfonowaniu i ekstrakcji kwasów naftosulfonowych poddano operacjom wykańczającym uzyskując olej biały klasy czystości oleju farmaceutycznego lub kosmetycznego.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania kwasów naftosulfonowych i olejów białych na drodze sulfonacji oleju naftowego gazowym trójtlenkiem siarki i następnej ekstrakcji kwasów naftosulfonowych, **znamienny tym**, że rafinat olejowy uzyskany poprzez rafinację furfurolem przy stosunku furfurol-olej 2,6–3,8:1 w temperaturze 60–130°C, odparafinowanie rozpuszczalnikowe w temperaturze poniżej –18°C, korzystnie rafinację wodorem, destylatu próżniowego o zakresie temperatur wrzenia frakcji 5–95% mas. 350–530°C z rozdestylowania parafinowej ropy naftowej, o lepkości kinematycznej w temperaturze 50°C 15–28 mm²/s, zawartości węglowodorów aromatycznych 14–29% mas., w tym monocyklicznych powyżej 12% mas., korzystnie powyżej 16% mas., dwucyklicznych poniżej 6% mas., korzystnie poniżej 3% mas., trójcyklicznych poniżej 3% mas., korzystnie poniżej 1% mas., oznaczonych metodą spektrometrii w nad-

fiolecie oraz średniej masie cząsteczkowej 330—430, korzystnie 360—400, poddaje się minimum dwukrotnemu sulfonowaniu w temperaturze 30—80°C gazem kontaktowym zawierającym 4—8% mas. trójtlenku siarki, tak aby po pierwszym sulfonowaniu liczba kwasowa wynosiła nie więcej niż 40 mg KOH/g, korzystnie 15—30 mg KOH/g i konwersji uległo nie więcej niż 70% mas. wę-

glowodorów aromatycznych, korzystnie 30—50% mas., wydzielając po każdym sulfonowaniu kwasy naftosulfonowe poprzez ekstrakcję acetonem w temperaturze 15—50°C przy stosunku aceton-olej sulfonowany 0,3—2,5:1, a następnie uzyskany po zakończeniu sulfonowania i ekstrakcji kwasów naftosulfonowych olej poddaje się dalszej przeróbce znanymi metodami.