



POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

57 037

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 23 b, 1/05

Zgłoszono: 01.IX.1965 (P 110 679)

Pierwszeństwo: _____

MKP C 10 g 31/06

Opublikowano: 28.III.1969

UKD

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Kazimierz Frączek, mgr inż. Jerzy Polaczek, doc. dr Zygmunt Lisicki

Właściciel patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej, Blachownia Śląska (Polska)

Sposób usuwania związków nienasyconych z ciekłych pozostałości popirolitycznych lub ich frakcji

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób usuwania z ciekłych pozostałości po pirolizie ropy naftowej lub ich frakcji takich jak olej lekki lub frakcja aromatyczna, związków nienasyconych, zwłaszcza takich jak cykloolefiny, dieny, styren i inden oraz ich homologi metylowe, poprzez przeprowadzenie ich w użyteczną żywicę na drodze krótkotrwałej polimeryzacji termicznej, prowadzonej powyżej temperatur wrzenia mieszanin, zawierających te związki nienasycone.

Wytworzone po oddzieleniu żywicy, w sposobie według wynalazku frakcje aromatyczne mogą być stosowane jako fotostabilne rozpuszczalniki (odpowiednik solwentnafty), jako podwyższający liczbę oktanową dodatek do paliw lub mogą być poddawane dalszej przeróbce w kierunku wydzielania czystych składników (benzen, toluen, ksyleny).

Zastosowanie ciekłych pozostałości popirolitycznych lub ich frakcji bez uprzedniej obróbki do powyższych celów jest niemożliwe, ze względu na dużą zawartość związków nienasyconych o wysokiej reaktywności.

W dotychczasowych rozwiązaniach przemysłowych usuwanie związków nienasyconych z pozostałości po pirolizie ropy naftowej prowadzone jest zazwyczaj bądź to na drodze ciśnieniowego uwodornienia, bądź przy użyciu kwasu siarkowego lub w reakcji Friedel-Craftsa, do której stosuje się takie katalizatory jak chlorek glinu oraz fluorek boru lub ich aktywne kompleksy.

2

Proces ciśnieniowego uwodornienia wymaga wysokich nakładów inwestycyjnych oraz pociąga za sobą duże zużycie wodoru, co w konsekwencji ogranicza jego przydatność jedynie do jednostek o bardzo dużej zdolności przerobowej.

Działanie wymienionych wyżej katalizatorów reakcji Friedel-Craftsa prowadzi do wytwarzania żywicy o niskiej wartości użytkowej, gdyż w wyniku tego procesu otrzymuje się znaczne ilości produktów ubocznych, nierozpuszczalnych i nietopliwych, głównie z dwuolefin, zawartych w dużych ilościach w pozostałościach popirolitycznych. Zużycie katalizatora jest bardzo wysokie i ponadto przed oddzieleniem otrzymanej w wyniku reakcji frakcji ciekłej od żywicy, konieczne jest przeprowadzenie kłopotliwej pod względem technologicznym operacji neutralizacji.

Dotychczas polimeryzację termiczną tego typu układów prowadzono przy zastosowaniu wysokich ciśnień i temperatury. Stwierdzono, że dla uzyskania zadowalającej stabilności termicznej i fotostabilności rozpuszczalników i paliw motorowych uzyskanych z ciekłych produktów pirolizy i ich frakcji wystarczy usunięcie tylko najbardziej reaktywnych związków nienasyconych, stanowiących około 40—50% wagowych wszystkich zawartych w tych surowcach związków nienasyconych przez ogrzanie tych surowców powyżej temperatury ich wrzenia przy niewielkim nadciśnieniu.

Sposób według wynalazku polega na ogrzaniu

mieszaniny zawierającej związki nienasycone powyżej średniej temperatury wrzenia, najkorzystniej tak, aby prężność par nad roztworem wynosiła 1—2 atn. Pozostałość popirolityczną lub wydzieloną destylacyjnie jej frakcję wprowadza się do kotła reakcyjnego lub najkorzystniej do kotła kolumny destylacyjnej o działaniu periodycznym i ogrzewa przeponowo za pomocą pary wodnej do temperatury powyżej średniej temperatury wrzenia surowca. Gdy nadciśnienie w kotle reakcyjnym wzrośnie do 1 atn, zmniejsza się ogrzewanie aby zapobiec nadmiernemu wzrostowi temperatury spowodowanemu egzotermicznością szybko przebiegającej reakcji. Proces prowadzi się 3—20 godzin w temperaturze wyższej najwyżej o 40°C od temperatury wrzenia mieszaniny, przy czym temperatura procesu zależy od rodzaju surowca i wymaganego stopnia oczyszczania surowca od związków nienasyconych. Po zakończeniu procesu z zawartości kotła oddestylowuje się składniki lotne uzyskując żywicę o temperaturze mięknienia 70—120°C według Krämer-Sarnowa. Otrzymane po skropleniu składników lotnych rozpuszczalniki wykazują pełną fotostabilność i nie wymagają stosowania inhibitorów.

Sposób według wynalazku ilustrują następujące przykłady:

Przykład I. 20 kg frakcji ciekłej pozostałości popirolitycznej o zakresie temperatur wrzenia 130—180°C i zawartości związków nienasyconych około 25—30% wagowych wprowadza się do autoklawu o pojemności 50 l i ogrzewa w temperaturze 185—190°C przez 3 godziny, licząc od chwili

osiągnięcia wymaganej temperatury. Mieszaninę poreakcyjną destyluje się z parą wodną, uzyskując 14 kg rozpuszczalnika o liczbie bromowej 6,2 oraz 5,5 kg żywicy o temperaturze mięknienia 96°C według Krämer-Sarnowa. Otrzymany rozpuszczalnik jest całkowicie bezbarwny i nie ciemnieje w czasie 3-miesięcznego przechowywania przy dostępie światła.

Przykład II. 45 kg frakcji aromatycznej, wydzielonej z ciekłych produktów pirolizy, posiadającej zakres wrzenia 118—174°C i zawierającej 36% wagowych związków nienasyconych wprowadza się do kuba kolumny destylacyjnej z wypełnieniem i ogrzewa do temperatury wrzenia. Kolumnę utrzymuje się przez 14 godzin na biegu jałowym bez odbioru detylatu. Nadciśnienie w kolumnie wynosi 0,3 atn. Po oddestylowaniu 31 kg rozpuszczalnika, przydatnego jako wysokooktanowy dodatek do benzyn motorowych z kuba kolumny spuszcza się 13,5 kg żywicy o temperaturze mięknienia 73°C według Krämer-Sarnowa.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób usuwania związków nienasyconych z ciekłych pozostałości po pirolizie ropy naftowej lub ich frakcji, poprzez polimeryzację termiczną **znamienny tym**, że proces prowadzi się w temperaturze wyższej najwyżej o 40°C od temperatury wrzenia polimeryzowanego roztworu monomerów, w czasie 3—20 godzin przy prężności par nad roztworem wynoszącej 1—2 atn.