



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 03.VII.1963 (P 102 065)

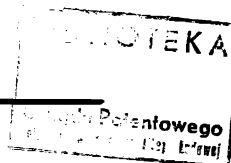
Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 25.I.1965

Kl. 23.5, 1/05

MKP C 10 g

UKD



Współtwórcy wynalazku: prof. mgr inż. Józef Obłój, doc. dr Zygmunt Lisicki, mgr inż. Witold Tęcza, mgr inż. Ludwik Kosowicz, mgr inż. Lech Nowakowski, mgr Wiesława Orzechowska, dr Jaromir Vacek, mgr inż. Tadeusz Niewiadomski

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

Sposób usuwania połączeń siarkowych, związków barwnych i węglowodorów nienasyconych z benzyn, naft, olejów i pozostałości pochodzenia naturalnego lub otrzymywanych na drodze pirolizy, krakingu i innych procesów wtórnej przeróbki ropy naftowej

1

Rafinacja produktów przeróbki ropy naftowej ma na celu między innymi usunięcie z benzyn, naft, olejów, i pozostałości ropnych połączeń siarkowych, związków barwnych oraz węglowodorów nienasyconych ulegających łatwo przemianom chemicznym pod wpływem światła, temperatury i dostępu powietrza. Duża zawartość siarki w produktach naftowych powoduje obniżenie skuteczności działania czteroetylku ołowiu stosowanego w celu podwyższenia liczby oktanowej paliwa, nadaje mu nieprzyjemny zapach oraz zwiększa korozję silników spalinowych. Obecność węglowodorów nienasyconych w produktach przeróbki ropy naftowej powoduje tworzenie się żywicowatych związków podczas magazynowania co między innymi zmniejsza wartość handlową tych produktów.

Produkty wtórnej przeróbki ropy naftowej jak np. benzyny krakingowe i pozostałości popirolityczne charakteryzują się szczególnie dużą zawartością związków barwnych i węglowodorów nienasyconych oraz ostrym nieprzyjemnym zapachem, co w znacznym stopniu utrudnia wykorzystanie tych wysoce aromatycznych produktów między innymi jako rozpuszczalnika w przemyśle farb i lakierów.

Znane sposoby rafinacji produktów przeróbki ropy naftowej można ogólnie podzielić na metody fizyczne i chemiczne.

2

Do pierwszej grupy należy zaliczyć procesy wykorzystujące właściwości adsorpcyjne różnych ziem odbarwiających. Chemiczne metody rafinacji polegają na stosowaniu różnych chemikaliów wiążących w postaci połączeń chemicznych niepożądane zanieczyszczenia. Do grupy tej należą: metoda alkalizowania ługiem sodowym lub wodą wapienną, rafinacja podchlorynem sodowym, stężonym kwasem siarkowym i inne. Do metod chemicznych należy także szeroko rozpowszechniona w ostatnich czasach metoda hydrorafinacji ciśnieniowej.

Jednym ze znanych sposobów usuwania związków siarkowych z węglowodorów aromatycznych, który daje szczególnie dobre rezultaty jest rafinacja kwasem siarkowym z dodatkiem aldehydów i fenoli przeprowadzona według opisu patentowego nr 46 246. Głównym zanieczyszczeniem węglowodorów aromatycznych jest w tym przypadku tiofen i jego homologi, który w obecności stężonego kwasu siarkowego kondensuje się z aldehydami. Charakterystyka związków siarkowych występujących w produktach petrochemicznych różni się znacznie od zanieczyszczeń siarkowych występujących w produktach benzolowych, gdyż głównym składnikiem tych zanieczyszczeń nie jest w tym przypadku tiofen lecz merkaptany, siarczki i dwusiarczki organiczne. Stwierdzono, że związki te wy-

kazują podobnie jak tiofen wysoką reaktywność z aldehydami w obecności stężonego kwasu siarkowego i niewielkich ilości związków fenolowych przy zachowaniu odpowiednich warunków procesu, co umożliwiło opracowania nowej metody rafinacji produktów naftowych będącej przedmiotem niniejszego wynalazku.

Sposób według wynalazku polega na intensywnym wymieszaniu surowca ze stężonym kwasem w ilości 1—20% wagowych, aldehydami w ilości 0,1—10% wagowych oraz niewielką ilością fenoli 0,01—0,001% wagowych w temperaturze normalnej lub podwyższonej w ciągu 5—30 minut. Proces rafinacji może być prowadzony sposobem jednostopniowym lub dwustopniowym.

Przy rafinacji sposobem jednostopniowym surowiec miesza się intensywnie z kwasem siarkowym następnie nie przerywając mieszania dodaje aldehyd i niewielką ilość fenoli i miesza dalej przez określoną ilość czasu. Po odstaniu się warstw odpuszcza się kwas odpadkowy a warstwę węglowodorową neutralizuje się roztworem ługu sodowego i przemywa wodą. W przypadku rafinacji lekkich produktów naftowych jak np. benzyny najlepsze wyniki osiąga się wówczas, gdy rafinat po neutralizacji i przemyciu wodą poddaje się zwykłej destylacji odpędowej lub destylacji z parą wodną.

Rafinacja dwustopniowa polega na tym, że w pierwszym etapie surowiec intensywnie miesza się z 5—10% wagowych stężonego kwasu siarkowego w ciągu 10—30 minut a następnie przerywa się mieszanie i po odstaniu i rozdzielaniu się warstw (10—20 minut) oddziela się kwas odpadkowy wraz z powstałymi kwaśnymi żywicami. Tak wstępnie oczyszczony surowiec miesza się ponownie z 2—10% wagowymi stężonego kwasu siarkowego a następnie dodaje się aldehyd w ilości 0,1—10% wagowych i związki fenolowe w ilości 0,01—0,001% wagowych i miesza przez 5—15 minut. Po odstaniu się i rozdzielaniu warstw odpuszcza się warstwę kwasową a warstwę węglowodorową neutralizuje się ługiem sodowym i przemywa wodą.

Dodatek fenoli w procesie rafinacji kwasowo-aldehydowej produktów naftowych sprzyja lepszemu usunięciu związków siarkowych, głównie merkaptanów oraz usuwa nadmiar nieprzereagowanego aldehydu. Produkty otrzymane po rafinacji przeprowadzonej sposobem według wynalazku charakteryzują się niską zawartością siarki, nie wykazują ostrego i nieprzyjemnego zapachu oraz są stabilne w procesie magazynowania.

Przykład I. 150 ml pozostałości popirolitycznej o liczbie bromowej 22,5 g/100 g i zawartości siarki całkowitej 0,15% wagowych wrzącej w granicach 50—200°C miesza się z 8 ml stężonego kwa-

su siarkowego w ciągu 10 minut. Następnie nie przerywając mieszania dodaje się 0,64 ml aldehydu octowego oraz 0,02 g krezolu i miesza przez dalsze 5 minut. Po odstaniu i oddzieleniu warstwy kwasowej, warstwę węglowodorową neutralizuje się roztworem ługu sodowego w ciągu 5 minut a następnie poddaje destylacji z parą wodną otrzymując produkt jasny, bez zapachu o liczbie bromowej 1,89 g/100 g i całkowitej zawartości siarki, 0,00034% wagowych.

Przykład II. 100 g pozostałości popirolitycznej o właściwościach podanych powyżej miesza się intensywnie z 5,5 ml stężonego kwasu siarkowego w ciągu 10 minut. Po odstaniu się i oddzieleniu kwasu odpadkowego, dodaje się ponownie 2,8 ml kwasu siarkowego oraz 2,5 ml technicznej formaliny i 0,01 g krezolu poddając całość wymieszaniu w ciągu 10 minut.

Po odstaniu i oddzieleniu kwaśnych żywic, warstwę węglowodorową neutralizuje się roztworem ługu sodowego, przemywa wodą i poddaje destylacji z parą wodną otrzymując produkt jasny, pozbawiony zapachu o liczbie bromowej 2,25 g/100 g i zawartości siarki 0,001% wagowych.

Przykład III. Do 300 g benzyny odznaczającej się nieprzyjemnym zapachem o liczbie bromowej 5,5 g/100 g i zawartości siarki całkowitej 0,015% wagowych dodaje się 4,5 ml kwasu siarkowego o stężeniu 93%-owym i miesza przez 30 minut. Następnie nie przerywając mieszania dodaje się 1,7 ml aldehydu octowego oraz 0,05 g fenolu i miesza przez dalsze 10 minut. Po odstaniu się warstw oddziela się warstwę kwasową a warstwę węglowodorową neutralizuje się roztworem ługu sodowego, przemywa dwukrotnie wodą i poddaje destylacji. Otrzymany produkt jest stabilny w czasie magazynowania posiada liczbę bromową 0,2 g/100 g i zawiera 0,00021% wagowych siarki całkowitej. Należy zaznaczyć, że we wszystkich trzech podanych przykładach proces rafinacji prowadzono w temperaturze około 30°C.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób usuwania połączeń siarkowych, związków barwnych i węglowodorów nienasyconych z benzyn, naft, olejów i pozostałości pochodzenia naturalnego lub otrzymywanych na drodze pirolizy, krakingu i innych procesów wtórnej przeróbki ropy naftowej, **znamienny tym**, że rafinację prowadzi się stężonym kwasem siarkowym w ilości 1—20% wagowych z dodatkiem aldehydów para-finowych w ilości 0,1—10% wagowych oraz związków fenolowych w ilości 0,01—0,001% wagowych w temperaturze normalnej lub podwyższonej.