



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 25.01.78 (P. 204265)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 10.09.79

Opis patentowy opublikowano: 15.03.1982

Int. Cl.²

C10G 7/00

C. I. I. L. N. I. A

Urząd Patentowy

Twórcy wynalazku: Alfred Bednarski, Włodzimierz Montewski, Stanisław Lięża, Franciszek Steinmiec, Tomasz Szczurek

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

Sposób wytwarzania olejów o dużej zawartości węglowodorów aromatycznych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania olejów o dużej zawartości węglowodorów aromatycznych, charakteryzujących się dużą stabilnością w warunkach magazynowych oraz wysoką jakością, znajdujących szerokie zastosowanie jako rozpuszczalniki, plastyfikatory oraz surowce do produkcji sadzy. Znany jest sposób destylacji smoły popirolitycznej prowadzony głównie w kierunku uzyskania surowca do produkcji sadzy. W procesie tym uzyskuje się małą wydajność frakcji olejowej ze względu na małą stabilność smoły popirolitycznej i jej rozkład w trakcie destylacji. Uzyskane oleje posiadają wysoką temperaturę krzepnięcia i wykazują skłonność do wytrącania krystalicznych osadów utrudniających destylację i użytkowanie tych produktów.

Sposób według wynalazku polega na zmieszaniu smoły popirolitycznej w ilości 20 do 80% wagowych otrzymanej przez termiczny rozkład w temperaturze 700 do 900°C frakcji naftowych wrzących do 250°C, przed lub po wydzieleniu lekkich produktów pirolizy wrzących do temperatury 180°C, z olejami pokrałkingowymi o temperaturze początku wrzenia powyżej 220°C w ilości od 0 do 80% wagowych, z ekstraktem po selektywnej rafinacji furfurolem olejów mineralnych, zawierającym powyżej 45% wagowych atomów węgla związanego w strukturach aromatycznych, w ilości 20 do 80% wagowych, z pozostałością podestylacyjną po oddestylowaniu etylbenzenów lub propylben-

2

zenów z mieszaniny poalkilacyjnej wytworzonej w procesie alkilacji benzenu etylenem lub propylenem o temperaturze początku wrzenia powyżej 180°C, w ilości 0 do 30% wagowych. Wytworzona kompozycja zawiera minimum 40% atomów węgla związanego — w strukturach aromatycznych przy czym stosunek węglowodorów aromatycznych o łańcuchach alkilowych zawierających poniżej 8 atomów węgla w łańcuchu do węglowodorów aromatycznych o łańcuchach alkilowych zawierających powyżej 15 atomów węgla w łańcuchu wynosi 1:0,5 do 1:2.

Otrzymaną kompozycję poddaje się destylacji z parą wodną i (lub) pod obniżonym ciśnieniem odbierając frakcję lekką wrzącą w zakresie temperatur od 160 do 280°C, korzystnie 200 do 240°C z przeznaczeniem jako rozpuszczalnik do asfaltów, paków lub żywic, frakcję średnią wrzącą w zakresie temperatur od 200 do 480°C, korzystnie od 220 do 410°C z przeznaczeniem jako surowiec do produkcji sadzy i frakcję ciężką wrzącą w zakresie temperatury od 370 do 580°C, korzystnie od 400 do 480°C, z przeznaczeniem jako wysokoaromatyczny plastifikator do kauczuków i tworzyw sztucznych, oraz pozostałość podestylacyjną o temperaturze początku wrzenia powyżej 530°C, korzystnie powyżej 550°C z przeznaczeniem do otrzymywania asfaltów drogowych, izolacyjnych, specjalnych, paków i smół drogowych.

Korzystnym efektywnym rozwiązaniem jest

wprowadzenie oleju pokrakingowego i (lub) ekstraktu fufurołowego i (lub) pozostałości po propylobenzenowej i (lub) pozostałości poetylobenzenowej, jako czynnika rozcieńczającego i wymywającego smołę z gazów, do procesu wydzielania smoły popirolitycznej z mieszaniny poreakcyjnej, otrzymanej przez termiczny rozkład w temperaturze 700 do 900°C frakcji naftowych wrzających do 250°C, przed wydzieleniem lekkich produktów pirolizy wrzających w temperaturze poniżej 180°C. W tych warunkach uzyskuje się bardzo dobre efekty wymywania oraz eliminuje się krystalizację i zatykanie przewodów osadami. Dodatkowy efekt w stosunku do znanego sposobu wymywania przez wprowadzenie małoaromatycznych typowych destylatów ropy naftowej do mieszaniny po pirolizie polega na tym, że uzyskuje się smołę popirolityczną modyfikowaną o niższej zawartości węglowodorów aromatycznych i najbardziej korzystnych proporcjach węglowodorów policyklicznych do monocyklicznych. Kompozycja smoły popirolitycznej i (lub) oleju pokrakingowego i (lub) ekstraktu fufurołowego i (lub) pozostałości po propylobenzenowej lub pozostałości poetylobenzenowej charakteryzuje się takim składem węglowodorowym, że możliwe jest wydzielenie na drodze destylacji wysokowrzających i wysokocząsteczkowych składników smoły popirolitycznej z dużą wydajnością bez rozkładu termicznego smoły. Wprowadzenie jako składników kompozycji: oleju pokrakingowego, ekstraktu fufurołowego i pozostałości popropylobenzenowej lub poetylobenzenowej zapobiega rozkładowi ciężkich składników smoły popirolitycznej, ułatwia wynoszenie wysokocząsteczkowych węglowodorów aromatycznych w procesie destylacji.

Uzyskane frakcje charakteryzują się dobrą płynnością i małą skłonnością do krystalizacji, co ma korzystne znaczenie w procesie oraz w trakcie ich składowania, transportu i użytkowania. Frakcja najlżejsza — olej lekki — przeznaczona jest jako rozpuszczalnik zwłaszcza asfaltów, posiada dużą zdolność solubilizacyjną i umożliwia uzyskanie wysokostabilnych roztworów również w mieszaninie z innymi znanymi rozpuszczalnikami. Frakcja olejowa średnia — olej do produkcji sadzy — wyróżnia się składem grupowym korzystnie oddziałującym na uzyskiwanie dobrej jakości sadzy z dużą wydajnością. Może być stosowana jako surowiec wsadowy bezpośrednio lub — po skomponowaniu z typowymi olejami powęglowymi lub ponafutowymi, służącymi do produkcji sadzy. Ciężka frakcja olejowa wrząca powyżej 400°C, charakteryzuje się wysoką zawartością węglowodorów aromatycznych, korzystną proporcją węglowodorów aromatycznych o przewadze pierścieni skondensowanych do węglowodorów monocyklicznych z łańcuchem alkiłowym. Dzięki temu posiada wybitnie dobre własności zmiękczające kauczuki, ułatwia urabianie mieszanek gumowych, a otrzymana guma charakteryzuje się dobrą wytrzymałością mechaniczną. Pozostałość po procesie destylacji stanowi komponent do modyfikowania asfaltów i paków. Wysoka zawartość aromatów i żywic wpły-

wa na podwyższenie ciągliwości oraz właściwości wiążących.

Sposób według wynalazku pozwala na otrzymywanie z produktów ubocznych i odpadkowych wytwarzanych w przemyśle rafineryjnym i petrochemicznym produktów o wysokich wartościach jakościowych, zastępujących deficytowe produkty uzyskiwane innymi metodami.

Przykład I. Frakcje ropy naftowej parafinowej o granicach wrzenia 75 do 203°C i zawartości węglowodorów aromatycznych 9% wagowych ogrzewano w piecu rurowym w temperaturze 760°C przez 0,8 sekundy. Uzyskaną mieszaninę produktów pirolizy benzyny podano ochłodzeniu i wykropleniu ciężkich składników smoły popirolitycznej wrzających powyżej temperatury 187°C. Do procesu wykroplenia smoły dodano przez dyszę w ilości równej wagowo ilości powstającej w pirolizie smoły popirolitycznej mieszaniny 20% wagowych pozostałości po oddestylowaniu propylobenzenu z mieszaniny alkilacyjnej uzyskanej przez alkilację benzenu propylenem, o własnościach: lepkość kinematyczna 4,9 mm²/s w 20°C, gęstość w 20°C, 0,967 g/cm³, temperatura zapłonu 109°C i 80% wagowych ekstraktu fufurołowego o własnościach: lepkość kinematyczna 13,2 mm²/s w 100°C, gęstość w 20°C 0,977 g/cm³, temperatura zapłonu 215°C. Otrzymaną smołę popirolityczną modyfikowaną poddano destylacji pod normalnym ciśnieniem na instalacji destylacji rurowo-wieżowej. Z kolumny frakcjonującej atmosferycznej odebrano frakcję szczytową lekką o końcu wrzenia 248°C w ilości 16% wagowych. Z kolumny próżniowej na szczycie otrzymano frakcję średnią o granicach wrzenia 239 do 410°C z wydajnością 28% wagowych, frakcję boczną wrzącą w granicach 402 do 537°C z wydajnością 27% wagowych i pozostałość z dna kolumny wrzącą powyżej 545°C z wydajnością 29% wagowych. Własności frakcji: do 248°C — n_D^{20} 1,5670, d_{20} 0,9699, temperatura krzepnięcia — 33°C, lepkość w 50°C 7,16 mm²/s, % C_A 66,12; frakcja 239 — 410°C — n_D^{20} 1,5541, d_{20} 0,9668 g/cm³, temperatura krzepnięcia — 10°C, lepkość w 50°C 18,85 mm²/s, %C_A 52,71; frakcja 402 — 537°C, n_D^{20} 1,5735, d_{20} 0,9836 g/cm³, temperatura krzepnięcia +4°C, %C_A 46,87; pozostałość powyżej 545°C — d_{20} 1,118 g/cm³.

Przykład II. Smołę popirolityczną wytworzoną jak w przykładzie I w ilości 65% wagowych komponuje się z 35% wagowymi mieszaniny pozostałości po oddestylowaniu etylobenzenów z mieszaniny alkilacyjnej uzyskanej przez alkilację benzenu etylenem oraz pozostałość po oddestylowaniu propylobenzenów z mieszaniny alkilacyjnej uzyskanej przez alkilację benzenu propylenem w stosunku 1:1 o własnościach: lepkość kinematyczna 4,1 mm²/s w 20°C, gęstość w 20°C 0,971 g/cm³, temperatura zapłonu 94°C oraz 20% ekstraktu po rafinacji olejów mineralnych fufurołem o własnościach: lepkość kinematyczna w 100°C 21,3 mm²/s, gęstość w 20°C 0,981 g/cm³, temperatura zapłonu 232°C. Uzyskaną kompozycję poddaje się destylacji analogicznie jak w przykładzie I, odbierając frakcję lekką w końcu wrzenia 261°C w ilości 25% wagowych, frakcję średnią o granicach wrze-

5

nia 240—496°C w ilości 21% wagowych, frakcję ciężką o granicach wrzenia 398 do 546°C w ilości 35% wagowych oraz pozostałość wrzącą powyżej 540°C w ilości 19% wagowych.

Przykład III. Smołę popirolityczną o temperaturze początku wrzenia 222°C w ilości 40% wagowych komponuje się z 30% wagowymi oleju pokrakingowego o zakresie wrzenia 267 do 405°C oraz 30% ekstraktu furfurolowego o zakresie wrzenia 450—537°C. Uzyskaną kompozycję poddaje się destylacji analogicznie jak w przykładzie 1 i odbiera frakcje: lekką o końcu wrzenia 242°C w ilości 23% wagowych, średnią w granicach wrzenia 240—395°C w ilości 38% wagowych, ciężką w granicach wrzenia 381—530°C w ilości 18% wagowych i pozostałość wrzącą powyżej 350°C w ilości 21% wagowych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania olejów o dużej zawartości węglowodorów aromatycznych, **znamienny tym**, że najpierw sporządza się mieszaninę smoły popirolitycznej w ilości 20 do 80% wagowych otrzymanej przez termiczny rozkład w temperaturze 700 do 900°C frakcji naftowych wrzących do 250°C, przed lub po wydzieleniu lekkich produktów piro-

6

krakingowych o temperaturze początku wrzenia powyżej 220°C w ilości od 0 do 80% wagowych, ekstraktu po selektywnej rafinacji olejów mineralnych zawierających powyżej 45% atomów węgla związanego w strukturach aromatycznych w ilości 20 do 80% wagowych, pozostałości po oddestylowaniu etylobenzenów lub propylobenzenów z mieszaniny poalkilacyjnej wytworzonej w procesie alkilacji benzenu etylenem lub propylenem o temperaturze początku wrzenia powyżej 180°C w ilości od 0 do 30% wagowych a następnie uzyskaną mieszaninę poddaje się destylacji korzystnie z parą wodną i (lub) pod obniżonym ciśnieniem, wydzielając frakcje lekką wrzącą w zakresie 160 do 280°C, korzystnie 200 do 240°C, frakcje średnią wrzącą w zakresie od 200 do 480°C, korzystnie od 220 do 410°C, frakcję ciężką wrzącą w zakresie od 370 do 580°C, korzystnie od 400 do 480°C i pozostałość podestylacyjną o początku wrzenia powyżej 530°C, korzystnie powyżej 550°C.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że poddaje się destylacji mieszaninę zawierającą minimum 40% atomów węgla związanego w strukturach aromatycznych, przy czym stosunek węglowodorów aromatycznych o łańcuchach alkilowych zawierających poniżej 8 atomów węgla w łańcuchu do węglowodorów aromatycznych o łańcuchach alkilowych zawierających powyżej 15 atomów węgla w łańcuchu wynosi 1:0,5 do 1:2.