

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY WZB 69 503

Patent dodatkowy
do patentu

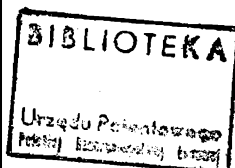
Kl. 23b, 1/05

Zgłoszono: 18.05.1968 (P. 127036)

Pierwszeństwo:

MKP C10g 27/00

Opublikowano: 15.III.1974



Współtwórcy wynalazku: Kenneth Michael Brown, James Rudolf Strong
Właściciel patentu: Universal Oil Products Company, Des Plaines (Stany
Zjednoczone Ameryki)

Sposób odsiarczania kwaśnego destylatu węglowodorowego bez wywoływania istotnej zmiany jego barwy

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób odsiarczania kwaśnego destylatu węglowodorowego bez wywoływania istotnej zmiany jego barwy na drodze utleniania związków merkaptanowych zawartych w kwaśnych destylatach węglowodorowych zdolnych do przemiany z wytworzeniem związków barwnych.

Znane jest odsiarczanie destylatów węglowodorowych, zawierających kwaśne organiczne substancje, na drodze utleniania w obecności ftalocyjanin. Przy tym utlenianiu zachodzi zazwyczaj jednocześnie zmiana barwy tego destylatu.

Od czasu zastosowania lamp naftowych wymaga się produkowania destylatów o odpowiednim zabarwieniu, określanym jako „bezbarny jak woda”. Otrzymywanie destylatów tej barwy jest możliwe tylko wtedy, gdy nie zawierają one związków barwnych. Wymaganie dotyczące barwy destylatu jest szczególnie ważne przy sprzedaży produktów węglowodorowych środkowej frakcji destylatów takich, jak nafty, oleje napędowe, oleje opałowe i tym podobne. Dla oznaczenia barwy destylatów stosuje się skalę Saybolta zgodną z normą ASTM D-158. Skala Saybolta obejmuje zakres od około +30 dla cieczy „bezbarnych jak woda”, do około +15 dla słabo żółtych cieczy i od 0 do minus 16 dla cieczy wyraźnie żółtych do ciemnożółtych. Odpowiednio do tego zakresu liczb Saybolta pożądane są destylaty o barwie jaśniejszej niż około +20.

Stawiane destylatom wymagania dotyczące koloru, narzucone przez przemysł nie zawsze są uzasadnione, ponieważ zabarwienie we frakcjach węglowodorowych takich jak nafta nie obniża ich właściwości palenia. Pomimo to zвычай

2

rynku dyktują, że pewne frakcje węglowodorowe nie nadają się do sprzedaży, jeśli nie odpowiadają wymaganiom dotyczącym barwy, to znaczy, jeśli nie są „bezbarny jak woda”.

Ten stopień zabarwienia jest trudny do osiągnięcia z powodu innych wymagań stawianych destylatom, a mianowicie destylaty nie powinny zawierać związków merkaptanowych, to jest merkaptanów, tiofenoli i ich soli. Związki merkaptanowe mają istotny wpływ na właściwości i ocenę jakości destylatów węglowodorowych ze względu na ich bardzo intensywny i nieprzyjemny zapach, wyraźnie występujący nawet w śladowych ilościach.

Przekroczenie minimalnej ilości związku merkaptanowego, występującego w destylacie węglowodorowym jako śladowe zanieczyszczenie, dyskwalifikuje produkt pod względem jego jakości. Szeroko stosowany jest sposób usuwania związków merkaptanowych w procesie utleniania tych związków do mniej niepożądanych dwusiarczków. Na podstawie dotychczasowych badań nad tym procesem twierdzone, że każdy proces utleniania nieuchronnie prowadzi do zmiany barwy destylatu i tak np. nafta, mająca początkowe zabarwienie według Saybolta około +30, w wyniku odsiarczania katalizowanego ftalocyjaninami daje z reguły naftę o kolorze według Saybolta poniżej +20.

Obecnie stwierdzono w przeciwieństwie do ustalonych poglądów, że prowadzony w obecności katalizatora ftalocyjaninowego proces odsiarczania może przebiegać bez niepożądanych ubocznych reakcji wywołujących zmianę zabarwienia. Stwierdzono również, że parametrem decydującym o powstawaniu zabarwienia destylatu jest ilość tlenu obecnego w układzie podczas reakcji odsiarczania, przy czym pro-

cesy barwne są wynikiem reakcji wtórnych zachodzących w warunkach środowiska reakcji głównej.

Chociaż zjawisko zmiany zabarwienia destylatu nie jest całkowicie wyjaśnione, należy przypuszczać, że wiąże się z obecnością tak zwanych „prekursorów związków barwnych”, takich jak związki fenolowe. Przez związki fenolowe rozumie się niepodstawione i podstawione węglowodory zawierające połączone z nimi jedną lub więcej grup hydroksylowych, takie jak: fenol, krezole, aminofenole, ksilenole, nitrofenole, kwasy hydroksybenzenosulfonowe, chlorowcofenole, alkilofenole i inne podstawione fenole. Podczas przebiegu reakcji odsiarczania substancje fenolowe oczywiście utleniają się na substancje barwiące, np. polialkilofenole utleniają się do intensywnie barwiących chinonów. Obecnie nie oczekiwano stwierdzenia, że uboczne reakcje powodujące powstawanie substancji barwiących nie zachodzą jednocześnie z reakcją utleniania związków merkaptanowych, lecz zachodzą w następnej kolejności, przy czym związki merkaptanowe opóźniają utlenianie „prekursorów związków barwnych”, a zabarwienie destylatu następuje po przemianie związków merkaptanowych.

Powyższe stwierdzenia umożliwiły opracowanie sposobu odsiarczania kwaśnego destylatu węglowodorowego na drodze utleniania przy użyciu katalizatora ftalocyjaninowego, bez wywołania istotnej zmiany barwy destylatu, przez stosowanie do reakcji ograniczonej ilości tlenu, w odpowiednich warunkach procesu.

Tak więc w sposobie według wynalazku stosuje się ograniczoną ilość tlenu wprowadzanego do reakcji odsiarczania. Ta ilość tlenu nie przekracza 1,4 ilości stechiometrycznej tlenu potrzebnego do utleniania wszystkich związków zawierających siarkę merkaptanową na odpowiednie dwusiarczki i pozwala na usunięcie związków merkaptanowych bez spowodowania zmiany zabarwienia destylatu.

Sposobem według wynalazku proces odsiarczania kwaśnego destylatu węglowodorowego bez wywoływania istotnej zmiany jego barwy prowadzi się przez utlenianie związków zawierających merkaptanową siarkę zawartych w destylacie, w obecności odczynnika alkalicznego, katalizatora ftalocyjaninowego i tlenu w ilości około 0,5–0,7 atomów tlenu na atom siarki merkaptanowej.

Sposobem według wynalazku można odsiarczać różne rodzaje kwaśnych destylatów węglowodorowych przy zastosowaniu katalizatorów ftalocyjaninowych oraz odczynników alkalicznych opisanych w dalszej części opisu.

Stosowane w opisie określenia mają następujące znaczenie.

„Barwa według Saybolta” oznacza skalę zabarwienia destylatu według Saybolta w zakresie od około 30 dla cieczy „bezbarwnych jak woda” do około 15 dla cieczy o lekko żółtym zabarwieniu oraz od 0 do minus 16 i poniżej dla cieczy o intensywnym żółtym zabarwieniu. Określenie „dopuszczalna barwa” oznacza zabarwienie powyżej 20 w skali Saybolta.

Określenie „bez istotnego wpływu na barwę” oznacza wzrost początkowej barwy destylatu według skali Saybolta o wartości 2–3 jednostek.

Określenie „destylat węglowodorowy zdolny do zmiany barwy” oznacza kwaśne destylaty węglowodorowe, które zwykle w procesie odsiarczania z zastosowaniem katalizatora ftalocyjaninowego ulegają zabarwieniu o co najmniej 8 jednostek według skali Saybolta. Zmianie barwy ulegają destylaty węglowodorowe zawierające składniki barwoczułe reagujące w obecności nadmiaru tlenu przy udziale katalizatora ftalocyjaninowego z wytworzeniem substancji barwiących.

Określenie „destylat węglowodorowy” oznacza frakcję surowej ropy naftowej, mieszaninę węglowodorów, olej ropy albo niższe i średnie frakcje z destylacji smoły z węgla kamiennego.

Określenie „siarka merkaptanowa” oznacza siarkę związaną w związkach merkaptanowych.

Sposób odsiarczania według wynalazku jest szczególnie użyteczny przy utlenianiu cięższych frakcji węglowodorowych zaklasyfikowanych jako „kwaśne”, ponieważ zawierają one związki merkaptanowe i mogą zmieniać barwę w związku z obecnością związków fenolowych. Takimi destylatami są szczególnie nafty i oleje opałowe, oleje rozpuszczalnikowe, oleje napędowe, oleje smarowe i paliwo do lotniczych silników odrzutowych. Te destylaty węglowodorowe na ogół nie dają się łatwo sprzedać, o ile nie są wolne od substancji barwnych.

Chociaż sposób według wynalazku ma szczególne znaczenie do odsiarczania wyżej wymienionych frakcji węglowodorowych, to jednak rozumie się, że sposób ten może być również stosowany do odsiarczania innych destylatów zawierających związki merkaptanowe, takich jak lekkie frakcje ropy naftowej, benzyny krakowe i ciężkie benzyny. Doskonałe wyniki otrzymano przy odsiarczaniu kwaśnych, barwoczułych naft. Destylat poddawany procesowi odsiarczania sposobem według wynalazku, może być poddany wstępnej obróbce przez przemycie rozcieńczonymi alkalicznymi w celu usunięcia kwasów naftenowych i siarkowodoru dla zapobieżenia albo znacznego opóźnienia tworzenia się emulsji podczas procesu odsiarczania, jednak w wielu przypadkach dobre wyniki można otrzymać bez wstępnej obróbki destylatów węglowodorowych.

Wobec ograniczenia krytycznej ilości tlenu w sposobie według wynalazku, korzystnie jest aby w procesie odsiarczania stosować świeży destylat znajdujący się jeszcze w temperaturze podwyższonej, odpowiadającej temperaturze destylacji lub innym procesom, np. rafinacji. Warunek ten ułatwia regulację ilości doprowadzanego i rozpuszczalnego tlenu, co jest podstawowym warunkiem osiągnięcia dobrych wyników procesu. Jeżeli destylat nie może być poddany procesowi odsiarczania podczas jego otrzymywania, wówczas korzystnie jest magazynować destylat w atmosferze azotu lub w inny sposób zabezpieczający przed dostępem powietrza.

Na ogół produkty poddawane odsiarczaniu sposobem według wynalazku mogą zawierać siarkę merkaptanową w ilości 25–250 ppm lub więcej, jednak korzystniej jest stosować surowiec o zawartości siarki w pobliżu dolnej granicy wartości ppm.

Jako katalizator ftalocyjaninowy stosuje się w sposobie według wynalazku dowolną ftalocyjaninę, korzystnie ftalocyjaninę zawierającą metal, a zwłaszcza ftalocyjaninę kobaltową lub ftalocyjaninę wanadową.

Innymi odpowiednimi ftalocyjaninami zawierającymi metale są ftalocyjanina żelazowa, ftalocyjanina miedziowa, ftalocyjanina niklowa i ftalocyjanina chromowa. Ftalocyjaniny zawierające metal na ogół nie są łatwo rozpuszczalne w wodnych roztworach. Dlatego, dla użycia w wodnym alkalicznym roztworze, albo dla łatwości połączenia ze stałym nośnikiem, dogodniejsze jest stosowanie pochodnej ftalocyjaniny, takiej jak np. pochodna sulfonowa. Wyjątkowo dobrym katalizatorem ftalocyjaninowym jest ftalocyjaninosulfonian kobaltu i ftalocyjaninosulfonian wanadu. Związki te można otrzymać w dogodny sposób, np. przez reakcję ftalocyjaniny kobaltowej lub wanadowej z 25–50% dymiącym kwasem siarkowym. Chociaż sulfonian ftalocyjaniny jest szczególnie korzystny, zrozumięte jest, że można stosować również inne

odpowiednie pochodne polarne tego związku, np. pochodną karboksylową, otrzymywaną np. przez reakcję kwasu tróchlorooctowego z ftalocyjaniną metalu, albo przez reakcję fosgenu i chlorku glinowego. W tej ostatniej reakcji powstaje chlorek kwasowy, który może ulec przekształceniu na pożądaną pochodną karboksylową drogą zwykłej hydrolizy.

Chociaż w pewnych przypadkach można stosować roztwór katalizatora ftalocyjaninowego, korzystnie stosuje się katalizator osadzony na stałym nośniku, takim jak aktywowany węgiel drzewny, koks lub inne stosowne postacie węgla, a także krzemionka, tlenek glinu, tlenek magnezu lub ich mieszaniny, przygotowany w znany sposób, np. przez nasycenie nośnika roztworem ftalocyjaniny i ewentualnie wysuszenie przez łagodne ogrzewanie w strumieniu obojętnego gazu. Stężenie ftalocyjaniny w katalizatorze o stałym podłożu stosuje się w zakresie 0,005–10% wagowych, korzystnie 0,01–1,0%.

Jako odczynnik alkaliczny stosuje się w sposób według wynalazku związek alkaliczny, który reaguje ze słabo kwaśnymi związkami merkaptanowymi i tworzy jon merkaptanowy, (który jak sądzi się, jest nieodzownym czynnikiem we wszystkich reakcjach utleniania). Korzystnymi odczynnikami alkalicznymi są wodorotlenek sodu (soda kaustyczna) lub wodorotlenek potasu (potas żrący). Innymi odczynnikami alkalicznymi są wodorotlenek litu, wodorotlenek rubidu i wodorotlenek cezu, chociaż wodorotlenki te są na ogół zbyt drogie i z tego względu nie zalecane do stosowania w skali przemysłowej. Stosuje się wodne roztwory alkaliów o stężeniu 1–50% wagowych, korzystnie 5–25% wagowych. W pewnych przypadkach w stosunku do mało reaktywnych związków merkaptanowych, występujących w niektórych destylatach węglowodorowych, korzystnie stosuje się alkoholowe roztwory alkaliów. Ponadto do odczynnika alkalicznego można dodawać inne czynniki w celu zwiększenia rozpuszczalności związków merkaptanowych i przyspieszenia procesu tworzenia się jonu merkaptanowego, takie jak izomałan sodowy, wodorotlenek amonowy, sulfotlenek dwumetylowy i inne środki zazwyczaj w tym celu stosowane.

Stosunek objętościowy roztworu odczynnika alkalicznego do objętości destylatu węglowodorowego zależy od charakteru i stężenia związków merkaptanowych zawartych w kwaśnym surowcu poddawany obróbce i powinien być taki, aby był osiągnięty kontakt pomiędzy fazami i odpowiedni stosunek podziału związków merkaptanowych pomiędzy fazą węglowodorową i fazą alkaliczną. Zazwyczaj ten stosunek objętościowy wynosi 0,0001–1,0, można jednak jeśli jest to korzystne stosować roztwór odczynnika alkalicznego w większej proporcji. Odczynnik alkaliczny można wprowadzać do strefy odsiarczania w sposób ciągły lub okresowy.

W sposób według wynalazku, w którym jako katalizator stosuje się związek ftalocyjaninowy osadzony na aktywowanym węglu drzewnym, korzystnie nasycy się uprzednio katalizator odczynnikami alkalicznymi i umieszcza się w strefie reakcji, po czym okresowo wprowadza się odczynnik alkaliczny na złożo katalizatora w celu utrzymania odpowiedniej alkaliczności katalizatora podczas reakcji. Zależnie od stężenia siarki merkaptanowej w destylacie węglowodorowym poddawany obróbce można do destylatu wprowadzić tlen w ilości uzupełniającej jego zapotrzebowanie, jak podano wyżej.

W licznych przypadkach ilość rozpuszczonego lub wprowadzonego tlenu przewyższa wartość krytyczną, co powoduje konieczność usuwania znacznej części rozpuszczonego tlenu. Należy zauważyć, że to jest prawdopodobnie

przyczyną, że dotychczasowe procesy technologiczne nie pozwalały osiągnąć wyników takich jak w sposobie według wynalazku. Poprzednia technologia, nie uwzględniająca krytycznej zależności barwnych reakcji od ilości tlenu w środowisku reakcji, zalecała korzystanie z nadmiernej ilości tlenu. Przeciwnie, obecnie stwierdzono, że w wielu przypadkach tlen powinien być usunięty z destylatu węglowodorowego, zanim ten będzie wprowadzony do strefy odsiarczania. Najlepsze wyniki otrzymuje się, jeśli nadmiar rozpuszczonego tlenu w destylacie węglowodorowym jest zasadniczo usunięty przed wprowadzeniem destylatu do strefy odsiarczania. Osiąga się to dogodnie w jakikolwiek stosowny sposób taki, jak oczyszczenie destylatu węglowodorowego za pomocą azotu lub jakiegokolwiek odpowiedniego gazu wolnego od tlenu. Również ważne jest, żeby ilość wprowadzonego lub rozpuszczonego powietrza w odczynniku alkalicznym dokładnie kontrolować w tym celu, aby całkowita suma tlenu zawartego w strefie odsiarczania mieściła się poniżej krytycznej granicy.

W przypadkach, w których zachodzi konieczność dodawania tlenu do strefy odsiarczania, można tego dokonać przez wprowadzenie powietrza za pomocą bełkotki do reaktora kontaktowego w ilości kontrolowanej w celu uzupełnienia pożądanego ilości tlenu. Zaleca się, aby całkowita zawartość tlenu nie przekraczała 1,4 stechiometrycznej ilości tlenu potrzebnej do utlenienia całkowitej siarki merkaptanowej do dwusiarczku. Mając na uwadze, że 1 atom tlenu utlenia 2 atomy siarki merkaptanowej na odpowiedni dwusiarczek ilość tlenu nie powinna przekraczać 0,7 atomu na 1 atom siarki merkaptanowej.

Warunki utleniania w strefie odsiarczania nie są krytyczne i mogą mieścić się w szerokim zakresie. Np. reakcja odsiarczania ogólnie zachodzi w temperaturze od około pokojowej do około 93°C, pod ciśnieniem atmosferycznym lub, jeśli to pożądané, w wyższej temperaturze, która może sięgać do około 204°C lub wyżej, jeśli pracuje się pod wysokim ciśnieniem. Zazwyczaj korzystnie jest stosować temperaturę 10–66°C. Zależnie od tego, w jakiej temperaturze prowadzi się proces ciśnienie powinno być tak dostosowane aby w środowisku reakcji mogła rozpuścić się krytyczna ilość tlenu, przy czym zazwyczaj stosuje się ciśnienie około 0,68–10,2 atmosfer, mierzone w strefie odsiarczania.

Czas kontaktu reagentów z katalizatorem zależy od żądanego stopnia odsiarczenia oraz od rodzaju i stężenia związków merkaptanowych, lepkości i temperatury kwaśnego destylatu, a także żywotności katalizatora i może wynosić od kilku minut do kilku godzin, np. 5 godzin lub powyżej.

Korzystnie stosuje się katalizator ftalocyjaninowy osadzony na granulowanym nośniku, przy czym wskazane jest stosowanie objętościowego natężenia przepływu cieczy na godzinę na jednostkę objętości katalizatora, wynoszącego 0,2–15,0, korzystnie 1–10.

Sposób według wynalazku można przeprowadzić sposobem periodycznym albo ciągłym. W procesie periodycznym kwaśny destylat węglowodorowy wprowadza się do strefy odsiarczania zawierającej katalizator ftalocyjaninowy, odczynnik alkaliczny i tlen w ilościach poprzednio wymienionych, stosując korzystnie mieszanie w celu utrzymywania jednorodnej mieszaniny reakcyjnej.

W procesie ciągłym kwaśny destylat węglowodorowy, odczynnik alkaliczny i krytyczną ilość tlenu wprowadza się równocześnie do strefy odsiarczania, przy czym katalizator stanowi stałe złożo, z którym mieszanina reakcyjna poddana jest kontaktowi w przepływie, w ustalonej temperaturze i ciśnieniu.

Mieszanie poreakcyjną poddaje się dalszej obróbce w znany sposób, w celu wyodrębnienia gotowego produktu.

Nie zważając na poszczególne zastosowane operacje stwierdzono, że przerabiany destylat węglowodorowy uzyskiwany z procesu według wynalazku nie zmienia zasadniczo zabarwienia i nie wymaga żadnej dodatkowej obróbki w celu osiągnięcia wymaganego stopnia zabarwienia według skali Saybolta. Dawniej te same destylaty węglowodorowe zmieniałyby z reguły barwę i wymagałyby dodatkowej obróbki, np. adsorpcji lub innej obróbki koniecznej dla usunięcia substancji barwotwórczych.

Następujące przykłady objaśniają wynalazek nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. Naftę, produkt handlowy o początkowej temperaturze wrzenia 170°C, końcowej temperaturze wrzenia 273°C, zawartości siarki merkaptanowej 58 ppm, barwie według skali Saybolta 30, ciężarze właściwym w temperaturze 15,6°C 0,8137 i liczbie kwasowej 0,002, poddano procesowi odsiarczania w aparaturze laboratoryjnej, stosując jako katalizator ftalocyjaninosulfonian kobaltu osadzony na węglu aktywowanym, przygotowany w następujący sposób.

Granulowany węgiel „Nuchar Type WA” o średnicy 0,42–0,59 mm nasycono roztworem ftalocyjaninosulfonianu kobaltu aż do uzyskania w suchej substancji około 0,5% wagowych ftalocyjaninosulfonianu kobaltu. Po nasyceniu wilgotną mieszaninę odsączono i wysuszono. Otrzymany katalizator wprowadzono do strefy odsiarczania i nasycono go roztworem wodnym wodorotlenku sodu o ciężarze właściwym 1,074 w temperaturze 15,6°C.

Przed rozpoczęciem procesu odsiarczania naftę poddano analizie na zawartość tlenu, który występował w ilości 80 ppm. Ponieważ teoretyczna ilość potrzebna do utlenienia 58 ppm siarki merkaptanowej wynosiła tylko 14 ppm tlenu, należało z nafty usunąć znaczną część rozpuszczonego tlenu, w celu uzyskania zawartości zgodnej z wynalazkiem. W celu wykazania efektów sposobu według wynalazku wykonano próbę porównawczą według znormalizowanego sposobu postępowania w technologii odsiarczania dla tego typu nafty.

W próbie porównawczej naftę zawierającą tlen i powietrze w ilościach podanych w tablicy I przepuszczono przez katalizator nasycony sodą kaustyczną, umieszczony w strefie odsiarczania. Okresowo wprowadzano do strefy odsiarczania dodatkowo wodorotlenek sodu w ilości 10–20 ml/24 godz. w postaci domieszki do wprowadzanej nafty, w celu utrzymania katalizatora w stanie nasycenia wodorotlenkiem. Strefę odsiarczania utrzymywano w temperaturze 50°C i pod ciśnieniem około 6,8 atm. Objętościowe natężenia przepływu cieczy na jednostkę objętości katalizatora były zmienne podczas przebiegu procesu (tablica I). Mieszanie poreakcyjną ze strefy odsiarczania wprowadzano do strefy oddzielania, gdzie oddzielano fazę alkaliczną od fazy organicznej i odprowadzającą fazę destylatu węglowodorowego płukano wodą, a następnie odwadniano nad warstwą soli. W tym stadium procesu oznaczano według skali Saybolta barwę przerabianego destylatu. Następnie przerabiany destylat przepuszczano przez złożę glinki attapulgitowej i ponownie określano barwę produktu. Wyniki procesu odsiarczania podano w tablicy I.

Z tablicy tej można zaobserwować kilka ważnych wyników. Po pierwsze widać z kolumny oznaczonej „ppm siarki merkaptanowej”, że bardzo mało siarki merkaptanowej pozostaje w przerabianym destylacie. W dodatku na podstawie odczytów barwy według skali Saybolta, zwłaszcza z kolumny przed traktowaniem gliną wynika, że destylaty pogarszają znacznie swoje zabarwienie podczas trwania obróbki. W szczególności wyniki dla okresu 1 wykazują, że barwa po-

garsza się około 13 do 14 jednostek w skali Saybolta. Wyniki dla okresu 2 wykazują dalsze pogorszenie barwy do liczby 12 w skali Saybolta co odpowiadało słabo żółtawej cieczy. W końcu okresu 2 objętościowa szybkość cieczy w stosunku do objętości katalizatora wzrastała do wartości około 5, co spowodowało natychmiast słabe polepszenie właściwości barwy przerabianego materiału, lecz po przepuszczeniu przez glinę barwa została jeszcze obniżona o około 11 jednostek w skali Saybolta.

W końcu okresu 3 zwiększono zdolność odbarwiania glinki przez dodanie dodatkowego złoża glinki, co spowodowało natychmiastowe zwiększenie wartości liczby skali Saybolta odprowadzanego produktu, jednak wkrótce barwa według skali Saybolta ustalała się przy wartości około 20. Jak widać z analizy wyników podanych w tablicy I podczas procesu odsiarczania nafty zachodziło pogorszenie barwy, co ma istotne znaczenie handlowe. Dlatego wymaganie barwy 25 skali Saybolta lub powyżej po procesie odsiarczania musi być osiągnięte aby produkt mógł odpowiadać znormalizowanej próbie trwałości barwy.

Zgodnie ze sposobem według wynalazku instalację odsiarczania stosowaną w wyżej opisanym procesie zmodyfikowano przez wprowadzenie kolumny z dopływem azotu w przeciwnym kierunku do nafty doprowadzanej do strefy oczyszczania. Doprowadzany azot miał na celu usuwanie z nafty rozpuszczonego tlenu przez wypłukanie. Małą ilość nafty doprowadzano z pominięciem kolumny bezpośrednio do strefy odsiarczania, w odpowiedniej proporcji w stosunku do nafty odpowietrzonej azotem, w celu ustalenia potrzebnej ilości tlenu zawartego w strefie odsiarczania, będącej jedynym źródłem tlenu w procesie utleniania. Warunki w strefie odsiarczania w tym procesie utrzymywano takie same jak w poprzedniej próbie, stosując identyczny katalizator i tę samą ilość odczynnika alkalicznego.

Wyniki przebiegu procesu podano w tablicy II.

Wyniki przebiegu procesu podane w tablicy II dotyczą warunków w poszczególnych fazach procesu jak w próbie wyżej opisanej oraz barwy w skali Saybolta, bez dodatkowego przepuszczania produktu przez warstwę glinki.

Jak wykazano w tablicy II, ilość rozpuszczonego tlenu w strumieniu zasilającym węglowodorów jest krytycznym parametrem, który ma istotne znaczenie w procesie odsiarczania przez utlenianie siarki merkaptanowej do odpowiednich dwusiarczków, w obecności odczynnika alkalicznego i katalizatora ftalocyjaninowego. Okres 1 wskazuje, że jeśli ilość tlenu rozpuszczona w nafcie zasilającej jest utrzymana na poziomie 2,3 razy większym od stechiometrycznej ilości teoretycznie potrzebnej do utlenienia całej siarki merkaptanowej, otrzymuje się produkt o zawartości siarki 5–8 ppm, przy zabarwieniu produktu 25–30 w skali Saybolta. W okresie 2, w którym ilość rozpuszczonego tlenu ustalono na poziomie 1,4 razy większym od ilości stechiometrycznej, ilość siarki merkaptanowej w produkcie wynosiła 5–10 ppm ze słabym różnicowaniem stopnia zabarwienia w skali Saybolta w porównaniu do zakresu barwy w okresie 1. W okresie 3 ilość rozpuszczonego tlenu w surowcu zasilającym utrzymywano na poziomie znacznie niższym od ilości stechiometrycznej potrzebnej do utlenienia całkowitej siarki merkaptanowej. Konsekwentnie mniejsza ilość siarki merkaptanowej uległa utlenieniu i zawartość jej w produkcie wynosiła 14–24 ppm i zabarwienie w skali Saybolta 29–30. W ostatnim okresie, przy utrzymywanej ilości tlenu około 1,1 razy większej od ilości stechiometrycznej, produkt odsiarczony zawierał 6–11 ppm i wykazywał zabarwienie skali Saybolta 27–29.

Na podstawie uzyskanych wyników wykazano, że ilość

rozpuszczonego tlenu jest kluczowym parametrem warunkującym tworzenie się substancji barwotwórczych. W celu ograniczenia pogorszenia się barwy produktu do 2–3 jednostek według skali Saybolta, należy ilości tlenu wprowadzanego do strefy odsiarczania ograniczyć do wartości nie przekraczającej 1,4 wyliczonej ilości stechiometrycznej potrzebnej do utlenienia całej siarki merkaptanowej zawartej w surowcu poddawanym procesowi odsiarczania.

Przykład II. Do odsiarczania użyto naftę o temperaturze wrzenia w granicach 188–271°C, zawartości siarki merkaptanowej 390 ppm, rozpuszczonego tlenu 100 ppm i zabarwieniu 30 w skali Saybolta. Jako katalizator użyto mieszaninę ftalocyjaninową otrzymaną w sposób jak opisano w przykładzie I.

Naftę i taką samą ilość objętościową roztworu wodnego wodorotlenku sodu o ciężarze właściwym 1,074 w temperaturze 15,6°C poddano przy udziale nadmiaru powietrza kontaktowi z katalizatorem w operacji technologicznej typu periodycznego, w ciągu 30 minut, w temperaturze 49°C i ciśnieniu 6,8 atmosfer.

Po zdekantowaniu odsiarczonej nafty stwierdzono w niej zawartości siarki merkaptanowej w ilości 5 ppm oraz zabarwienie 0 w skali Saybolta.

Wykonano drugą próbę odsiarczania zgodnie z wynalazkiem, to jest stosując tlen w ilości 1,2 razy większej od stechiometrycznej potrzebnej do utlenienia całkowitej siarki merkaptanowej do dwusiarczkw. Ponieważ nafta poddawana odsiarczaniu zawierała już 1,03 wymaganej ilości tlenu, brakującą ilość tlenu uzupełniono i proces odsiarczania prowadzono w poprzednio opisanych warunkach według wynalazku.

Nafta po odsiarczaniu poddana analizie wykazała zawartość około 10 ppm siarki merkaptanowej i zabarwienie w skali Saybolta około 28.

Przykład III. Do odsiarczania użyto paliwo do silników turboodrzutowych o temperaturze wrzenia w granicach 97–244°C, zawartości siarki merkaptanowej 60 ppm, związków fenolowych 30 ppm i zabarwieniu 30 w skali Saybolta. Proces prowadzono w sposób jak opisano w pierwszej próbie w przykładzie II. Paliwo po odsiarczaniu poddane analizie zawierało 9 ppm siarki merkaptanowej i wykazało zabarwienie w skali Saybolta 17.

W drugiej próbie odsiarczania z tym samym paliwem ograniczono zawartość tlenu w paliwie do ilości 1,1 stechiometrycznej potrzebnej do utlenienia związków merkaptanowych do dwusiarczkw. Żądaną ilość tlenu w paliwie uzyskano w ten sposób, że rozpuszczony tlen w kolumnie odpędowej wypłukano za pomocą azotu, po czym do strefy odsiar-

czania wprowadzono powietrze w ilości odpowiadającej wyliczonej ilości tlenu.

Paliwo po odsiarczaniu poddane analizie zawierało 15 ppm siarki merkaptanowej i wykazało zabarwienie 28 w skali Saybolta.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób odsiarczania kwaśnego destylatu węglowodorowego bez wywołania istotnej zmiany jego barwy, na drodze utleniania zawartych w destylacie związków siarki merkaptanowej do odpowiednich dwusiarczkw, w obecności odczynnika alkalicznego, katalizatora ftalocyjaninowego i tlenu, znamienny tym, że utlenianie prowadzi się w obecności około 0,50–0,70 atomu tlenu na atom siarki merkaptanowej.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że odsiarczaniu poddaje się destylat węglowodorowy o temperaturze wrzenia w zakresie temperatury wrzenia nafty.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że jako ftalocyjaninowy katalizator stosuje się sulfonowaną ftalocyjaninę metalu.

4. Sposób według zastrz. 3, znamienny tym, że jako sulfonowaną metaloftalocyjaninę stosuje się sulfonowaną ftalocyjaninę kobaltu lub sulfonowaną ftalocyjaninę wanadu.

5. Sposób według zastrz. 1–4, znamienny tym, że stosuje się katalizator ftalocyjaninowy osadzony na nośniku.

6. Sposób według zastrz. 5, znamienny tym, że stosuje się katalizator osadzony na węglu drzewnym.

7. Sposób według zastrz. 1–6, znamienny tym, że jako odczynnik alkaliczny stosuje się wodny roztwór wodorotlenku metalu alkalicznego.

8. Sposób według zastrz. 7, znamienny tym, że jako wodorotlenek metalu alkalicznego stosuje się wodorotlenek sodowy lub wodorotlenek potasowy.

9. Sposób według zastrz. 1–8, znamienny tym, że w przypadku gdy ilość tlenu rozpuszczonego w destylacie węglowodorowym jest większa niż 0,7 atomu tlenu na atom siarki merkaptanowej, nadmiar tlenu usuwa się z destylatu przed procesem odsiarczania przez płukanie destylatu gazem zasadniczo wolnym od tlenu.

10. Sposób według zastrz. 1–9, znamienny tym, że proces odsiarczania prowadzi się wykorzystując tylko tlen rozpuszczony w destylacie węglowodorowym i w odczynniku alkalicznym.

11. Sposób według zastrz. 1–10, znamienny tym, że odsiarczanie prowadzi się w temperaturze 10–66°C i pod ciśnieniem w zakresie 0,68–10,2 atmosfer.

Tablica I

Okres nr	Wielkość ładunku węglowodorów cm/godz	Prędkość objętościowa węglowodorów w stosunku do katalizatora	Nadmiar tlenu x)	ppm siarki merkaptanowej	Barwa w skali Saybolta	
					przed oczyszczeniem	po oczyszczeniu
1	200	2,0	8,5	4–6	17–16	30–21
2	200	2,0	8,5	5–6	12	21–20
3	500	5,0	3,1	8–9	19	17–19
4	500	5,0	3,1	6–8	21–19	28–23
5	500	5,0	3,1	7–5	18	20–22
6	500	5,0	3,1	7–6	18	22–21

x Ilość tlenu wprowadzona do strefy odsiarczania podzielona przez stechiometryczną ilość 14 ppm.

T a b l i c a I I

Okres nr	Wielkość ładunku węglowodorów cm ³ /godz.	Prędkość objętościowa węglowodorów w stosunku do katalizatora	Nadmiar tlenu x)	ppm siarki merkaptanowej	Barwa w skali Saybolta
1	531	5,3	2,3	5-8	25-30
2	511	5,1	1,4	5-10	26-30
3	405	4,0	0,6	14-24	29-30
4	520	5,2	1,1	6-11	27-29

x Ilość tlenu rozpuszczonego w surowcu zasilającym podzielona przez stechiometryczną ilość 14 ppm, bez oddzielonego doprowadzania tlenu.