



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

210312

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 10 G 17/085

(22) Přihlášeno 26 06 72
(21) (PV 4515-72)
(32)(31)(33) Právo přednosti
od 02 07 71 (WP C 10 g/156 299)
Německá demokratická republika

(40) Zveřejněno 29 05 81

(45) Vydáno 15 06 83

(75)

Autor vynálezu

BERGMANN AXEL dipl. ing., HALLE-NEUSTADT, BERTHOLD HORST dr.,
FUNKE CLAUS dipl. ing., LEUNA, GÜNTHER HEINZ ing., MARKRANSTÄDT,
RADON HORST dipl. ing., GROSSEHNA a WEIRAUCH EBERHARD dipl. chem.,
HALLE-NEUSTADT (NDR)

(54) Způsob nepřetržitého čištění n-parafinových uhlovodíků

1

Vynález se týká způsobu nepřetržitého čištění n-parafinových uhlovodíků, zejména takových, které se získávají z ropných frakcí zpracováním molekulárními sítí a které se používají k výrobě emulgátorů, detergentů a změkčovačů sulfochlorací nebo sulfooxidací nebo k výrobě proteinů, od olefinických a aromatických sloučenin rafinací oleem, oddělení vzniklého kyselého dehtu a následným praním n-parafinového rafinátu alkalickým louhem do neutrální reakce.

Ukázalo se, že n-parafinové uhlovodíky o přibližné délce řetězce 10 až 20 atomů uhlíku, izolované z ropných frakcí zpracováním molekulárními sítí, skýtají při dalším zpracování na emulgátory, detergenty a změkčovačla tmavě zbarvené výsledné produkty, a proto se před použitím musí ještě čistit.

Tak je známo, že jakost n-parafinových uhlovodíků je možno zlepšit katalytickou hydrogenací při teplotě 320 °C a tlaku 220 at za použití niklwolframových katalyzátorů. Při tomto zpracování se však odstraní jen olefinické sloučeniny, zatímco z aromatických sloučenin vznikají nafteny, které zůstávají v uhlovodících a mají při dalším zpracování uhlovodíků nepříznivý vliv na barvu výsledných produktů.

Dále je známo, rafinovat n-parafinové uhlovodíky po vsázkách kyselinou sírovou nebo oleem tím, že se promíchávají v nádrži po delší dobu s kyselinou uváděním dusíku nebo vzduchu do nádrže. Reakční nádrž slouží současně jako usazovací a dělicí nádrž pro odpadní kyselinu, tzv. kyselý dehet. Následné praní kyselého rafinátu alkalickým louhem se provádí stejně jako zpracování kyselinou (US patent číslo 3 177 137).

Tímto způsobem nelze dosáhnout ani úplného odstranění nežádoucích sloučenin z n-parafinových uhlovodíků.

210312

finových uhlovodíků ani rovnoměrné jakosti produktu. Většinou je nutné ještě dodatečné zpracování rafinátu bělicí hlinkou. Kromě toho je při tomto způsobu třeba poměrně značného počtu pracovních sil a produkční kapacita je omezena potřebnými reakčními nádržemi.

Dále je známo, přidávat pro lepší oddělování kyselého dehtu od rafinátu a k zamezení tvorby emulze při pozdějším alkalickém praní k n-parafinovým uhlovodíkům před rafinací nižší alifatické alkoholy, aldehydy nebo kyseliny (italský patent č. 548 843, US patenty č. 2 788 310, 2 849 375, 2 755 233, 2 753 239, francouzský patent č. 1 491 282). Přídavek těchto látek je ne hospodárny, poněvadž se tyto látky musí před dalším zpracováním rafinačních produktů opět odstranit, což představuje jeden stupeň navíc.

Je též známo, rafinovat n-parafinové uhlovodíky nepřetržitě v odstředivém čerpadle, které slouží jako mísicí agregát, kyselinou sírovou nebo oleem a k oddělení kyselého dehtu používat odstředivek. Je však nutné použít několik čerpadlových okruhů, má-li se dosáhnout dostatečně vysokého rafinačního účinku. Další nevýhodou je, že vzhledem k použití agresivního rafinačního činidla a účinkem kysličníku siřičitého, vznikajícího při rafinaci, si směšovací čerpadla a odstředivky vyžadují značné údržby. Údržba a opravy jsou spojeny se značným pracovním zatížením a kysličník siřičitý, uvolňující se při odstředování kyselého dehtu, si vynucuje další opatření na ochranu zdraví obsluhy zařízení.

Rovněž je známo, provádět rafinaci tak, že se n-parafinové uhlovodíky vedou spolu s 98% kyselinou sírovou při teplotě 25 °C přes kontaktní lože z polypropylenových tělísek. Po oddělení kyselého dehtu se rafinát vede se sodným louhem přes druhé, shodné kontaktní lože a pak kolonou vyplněnou molekulárním sítím druhu A 4 (nizozemský patent č. 300 182).

Rovněž je znám způsob, při němž se n-parafinové uhlovodíky rafinují 98% kyselinou sírovou při teplotách 25 až 50 °C v reakční koloně opatřené náplní, která se uvádí do mechanických vibrací (britský patent č. 932 938).

Nevýhodou těchto způsobů je, že se 98% kyselinou sírovou při dodržení uvedených teplot nemůže dosáhnout dostatečného odstranění aromátů. Periodicky nutná výměna a čištění, případně regenerace nadto velmi drahé kontaktní náplně a molekulárního síta jsou velmi náročné na čas a pracovní síly. Technická realizace vibrační kolony o velké kapacitě je obtížná a nákladná.

Dále je známo, přidávat při rafinaci n-parafinových uhlovodíků kyselinou sírovou ještě navíc kysličník hlinitý nebo rafinovat za použití chloridu hlinitého nebo kyselého dehtu, získávaného při rafinaci kyselinou sírovou (francouzský patent č. 1 323 279, SRN patent č. 1 208 025, NDR patent č. 22 098). Nevýhodou zde je, že nelze dosáhnout dostatečného stupně rafinace, že přídavek dalšího rafinačního činidla zvyšuje náklady a vyžaduje ještě jeden stupeň navíc k oddělení rafinačního činidla z kyselého dehtu, má-li se tohoto ještě dále použít. Kromě toho je manipulace s velkým množstvím chloridu hlinitého nepříjemná. Odpadající rafinační kal nelze jinak zužítkovat a tvoří obtížný odpad.

Konečně je známo, n-parafinové uhlovodíky před rafinací kyselinou nebo po ní hydrogenovat (US patenty č. 2 973 315, 2 973 317).

Tato dodatečná operace nepřináší žádná podstatná zlepšení rafinačního účinku a značně zvyšuje provozní náklady.

Účelem vynálezu je zbavit n-parafinové uhlovodíky olefinických a aromatických sloučenin, aby bylo možno použít jich k výrobě světle zbarvených emulgátorů, detergentů a změkčovadel nebo k výrobě proteinů.

Byl tedy dán úkol, nalézt způsob, který umožňuje odstraňovat při použití malého množství rafinačního činidla, při malých ztrátách na n-parafinových uhlovodících a při vysokém

rafinačním účinku nepřetržitě olefinické a aromatické sloučeniny z n-parafinových uhlovodíků.

Vynález řeší tento úkol způsobem nepřetržitého čištění n-parafinových uhlovodíků, zejména takových, které se získávají zpracováním ropných frakcí molekulárními sítí a slouží k výrobě emulgátorů, detergentů a změkčovačů sulfochlorací nebo sulfoxidací nebo k výrobě proteinů, od olefinických a aromatických sloučenin rafinací oleem, oddělením vzniklého kyselého dehtu a následným praním n-parafinového rafinátu alkalickým louhem do neutrální reakce, kterýžto způsob se vyznačuje tím, že se rafinace provádí za míchání při Reynoldsově číslu $\leq 1,2 \times 10^4$, Eulerově číslu $3,5 = \text{konst.}$ a Weberově číslu $< 2 \times 10^4$, při teplotách v rozmezí od 15 do 45 °C během 1 až 10 minut oleem obsahujícím 20 až 65 hmotnostních % kyslíčnicku sírového, přičemž se při obsahu nejméně 95 objemových % n-parafinů a nanejvýš 1 objemového % olefinů a aromátů v n-parafinových uhlovodících dodržuje poměr olea k parafinovým uhlovodíkům - v závislosti na obsahu kyslíčnicku sírového v oleu - v rozmezí 1:(15 až 40) objemovým dílům, vzniklý kyselý dehet se při teplotách od 20 do 40 °C průběžně odděluje a n-parafinový rafinát se neutralizuje 15 hmot. procentním alkalickým louhem.

Rafinace n-parafinových uhlovodíků se účelně provádí v kaskádě, tvořené pěti za sebou zařazenými nádržemi s míchadly, z nichž každé je opatřeno rotorem se 4 lopatkami a statorem s 12 lopatkami.

Ukázalo se výhodným, rafinovat n-parafinové uhlovodíky o obsahu nejméně 95 obj. % n-parafinů a nejvýše 1 obj. % olefinů a aromátů při teplotě 25 °C oleem obsahujícím 25 hmot. % kyslíčnicku sírového a přitom dodržovat poměr olea k n-parafinovým uhlovodíkům v rozmezí 1:20 obj. dílům.

Rovněž je výhodné rafinovat takovéto n-parafinové uhlovodíky při teplotě 25 °C oleem obsahujícím 65 hmot. % kyslíčnicku sírového a přitom dodržovat poměr olea k n-parafinovým uhlovodíkům v rozmezí 1:40.

Oddělování kyselého dehtu, vznikajícího při rafinaci kyselinou, se účelně provádí v dělicí troubě, u níž se dodržuje poměr vnitřního průměru dělicí trouby k její délce 1:7 a poměr horní fáze parafinu nad rozhraním k délce dělicí trouby 1:48,3.

Neutralizace parafinového rafinátu se s výhodou provádí 5 až 15 hmot. %, s výhodou 10 hmot. procentním nadbytkem alkalického louhu, vztaženo na kyselé složky n-parafinového rafinátu, za intenzivního promíchávání alkalického louhu a n-parafinového rafinátu v nádrži s míchadlem, obdobné rafinačním nádržím. Reynoldsovo číslo může zde mít hodnotu $> 1,2 \cdot 10^4$, Eulerovo číslo $3,5 = \text{konst.}$ a Weberovo číslo $> 9 \cdot 10^2$ (vztaženo na parafinovou fázi).

Způsob podle vynálezu je osvětlen s přihlédnutím k připojeným výkresům: na obr. 1 je zakresleno schéma průběhu způsobu podle vynálezu, obr. 2 představuje nádrž s míchadlem v nárysu a obr. 3 znázorňuje příčný řez nádrží s míchadlem podél čáry A-A při pohledu shora.

Ze zásobníku 1 na parafin a ze zásobníku 2 na oleum se dávkovacími čerpadly 3 a 4 nepřetržitě přivádějí n-parafin a oleum do nádrže 5 s míchadlem, která tvoří první člen kaskády. Rafinační směs probíhá za rychlého míchání nádržemi 5, 6, 7, 8 a 9 kaskády, přičemž probíhá rafinace n-parafinových uhlovodíků. Z nádrže 9 jde rafinační směs do dělicí trouby 10. Zde se směs nepřetržitě dělí na n-parafinovou horní fázi a na dolní fázi, tvořenou oleovým dehtem. Oleový dehet se odvádí potrubím 11 dole z dělicí trouby 10. Z dělicí trouby 10 jde n-parafinová horní fáze do nádrže 12 s míchadlem, do níž se současně nepřetržitě přidává ze zásobníku 13 alkalického louhu přes dávkovací čerpadlo 14 alkalický loup, v množství potřebném k neutralizaci zbývajících kyselých složek n-parafinové horní fáze. Z nádrže 12 jde směs n-parafinů a louhu do mezizásobníku 15, z něhož se dávkovacím čerpadlem 16 čerpá do dvou za sebou zařazených oddělovacích nádrží 17 a 18 k oddělení pracího louhu. Čirý

n-parafinový rafinát se odvádí z oddělovací nádrže 18 potrubím 19 do skladovacího zásobníku 20. Prací louh, odtékající z oddělovacích nádrží 17 a 18, jde potrubími 21 a 22 do odpadu. K nepřetržitému oddělování pracího louhu je možno místo oddělovacích nádrží použít i dělicí trouby. Poněvadž rafinát, odtahovaný po hodinové době setrvání v dělicí troubě, ještě není dokonale opticky čirý, musí se k dokonalému vyčeření ponechat podle zkušenosti stát po 2 až 3 dny v usazovací nádrži nebo se musí vyčeřit jiným běžným čerčicím postupem.

Obzvláštní výhodou způsobu podle vynálezu je, že n-parafinové uhlovodíky, které se získávají z ropy zpracováním molekulárními sítý, se mohou zbavit olefinických a aromatických sloučenin při malých nákladech na technologické zařízení, vysokém výtěžku na jednotku prostoru a času a při malé potřebě pracovních sil i do té míry, že zbytkový obsah těchto sloučenin je nižší než 0,01 obj. %.

P ř í k l a d 1

V kaskádě pěti nádrží s míchadly, z nichž každá má objem 100 litrů, se během 4,65 minuty rafinuje 4 723 kg/h směsi n-parafinových uhlovodíků, získaných z ropné frakce zpracováním molekulárními sítý, o přibližné délce řetězce 14 až 18 atomů uhlíku a s objemovým obsahem n-parafinů 97 %, oleem, obsahujícím kysličník sírový v hmotnostní koncentraci 25 %, při teplotě 25 °C. Pak se rafinační směs vede do dělicí trouby a při teplotě 25 °C se rozdělí v n-parafinovou horní fázi a dolní fázi, tvořenou oleovým dehtem. Získá se 4 618 kg/h n-parafinového rafinátu a 684,7 kg/h kyselého dehtu.

Z reakčních produktů uniká potrubím 9,3 kg/h kysličníku siřičitého. Kyselá n-parafinová horní fáze se neutralizuje v nádrži o objemu 250 litrů, opatřené míchadlem, při teplotě 35 °C přidáním 338,3 kg/h sodného louhu o hmotnostní koncentraci 15 %. Po oddělení 373,7 kilogramů/h pracího louhu ve dvou za sebou zapojených odlučovačích se získá 4 583,3 kg/h opticky čirého n-parafinového rafinátu, o objemovém obsahu 99 % n-parafinů. Objemový obsah olefinů a aromatů je nižší než 0,01 %. Ztráta při rafinaci činí 2,95 %, vztaženo na hmotnostní množství použité směsi n-parafinových uhlovodíků. Natriumalkansulfonát, popřípadě kresylester kyseliny alkansulfonové, vyrobený z těchto n-parafinů sulfochlorací, má ve srovnání s produkty vyrobenými z nerafinovaných, popřípadě hydrogenačně rafinovaných n-parafinů níže uvedené jódové číslo, stanovené podle TGL č. 14 303, list I:

	nerafinováno	hydrogenačně rafinováno	rafinováno oleem
natriumalkansulfonát (vodný roztok s hmotnostním obsahem 20 %)	50	1,5-2,0	0,8
kresylester kyseliny alkansulfonové	90	7-8	3

Proudění v nádržích s míchadly je charakterizováno Reynoldsovým číslem $Re = 1,28 \cdot 10^5$, Weberovým číslem $We = 3,28 \cdot 10^4$ a Eulerovým číslem $Eu = 3,5$. Tato podobnostní kritéria vyplývají z

průměru míchadla	$d = 0,215 \text{ m}$
počtu otáček míchadla	$n = 615 \text{ ot/min}$
hustoty zpracovávané směsi	$\rho = 814 \text{ kg/m}^3$
dynamické viskozity zpracovávané směsi	$\eta = 0,00301 \text{ Pa.s}$
napětí na styčném povrchu reagujících složek	$\sigma = 0,0259 \text{ N/m}$
změny tlaku v soustavě	$\Delta p = 13\,836 \text{ Pa}$

4 807 kg/h směsi n-parafinových uhlovodíků, získaných z ropy zpracováním molekulárními sítí, o přibližné délce řetězce 14 až 18 atomů uhlíku a o objemovém obsahu 97 % parafinů, se při teplotě 25 °C rafinuje 313,7 kg/h olea, obsahujícího kysličník sírový v hmotnostním množství 65 %, po dobu 4,8 minuty stejným postupem, jak je popsán v příkladu 1. Po rozdělení rafinační směsi v dělicí troubě se získá 4 724 kg/h n-parafinového rafinátu a 385,9 kg/h kyselého dehtu. Během reakce unikne z reakční směsi 10,8 kg/h kysličníku siřičitého. Kyselý n-parafinový rafinát se neutralizuje při teplotě 35 °C sodným louhem o hmotnostní koncentraci 15 %, v množství 401,5 kg/h. Po oddělení 444,9 kg/h promývacího louhu ve dvou za sebou zařazených odlučovačích se získá 4 680,6 kg/h opticky čirého n-parafinového rafinátu o objemovém obsahu 89,9 % n-parafinů. Objemový obsah olefinů a aromátů je menší než 0,01 %. Ztráty při rafinaci činí 2,63 %, vztaženo na hmotnostní množství použité směsi n-parafinových uhlovodíků.

Natriumalkansulfonát, popřípadě kresylester kyseliny alkansulfonové, vyrobený sulfochlorací z těchto n-parafinů, má v porovnání k produktu vyrobenému z nerafinovaných, popřípadě hydrogenačně rafinovaných n-parafinů jódové číslo stanovené podle TGL č. 14 303, list I:

	nerafinováno	hydrogenačně rafinováno	rafinováno oleem
natriumalkansulfonát (vodný roztok s hmotnostním obsahem 20 %)	50	1,5-2	0,85
kresylester kyseliny alkansulfonové	90	7-8	3-3,5

Proudění v nádržích s míchadly je charakterizováno Reynoldsovým číslem $Re = 1,22 \cdot 10^5$, Weberovým číslem $We = 3,20 \cdot 10^4$ a Eulerovým číslem $Eu = 3,5$.

Tato podobnostní kritéria vyplývají z

průměru míchadla	$d = 0,215 \text{ m}$
počtu otáček míchadla	$n = 615 \text{ ot/min}$
hustoty zpracovávané směsi	$\rho = 810 \text{ kg/m}^3$
dynamické viskozity zpracovávané směsi	$\eta = 0,00315 \text{ Pa.s}$
napětí na styčném povrchu reagujících složek	$\sigma = 0,0264 \text{ N/m}$
změny tlaku v soustavě	$\Delta p = 13\,768 \text{ Pa}$

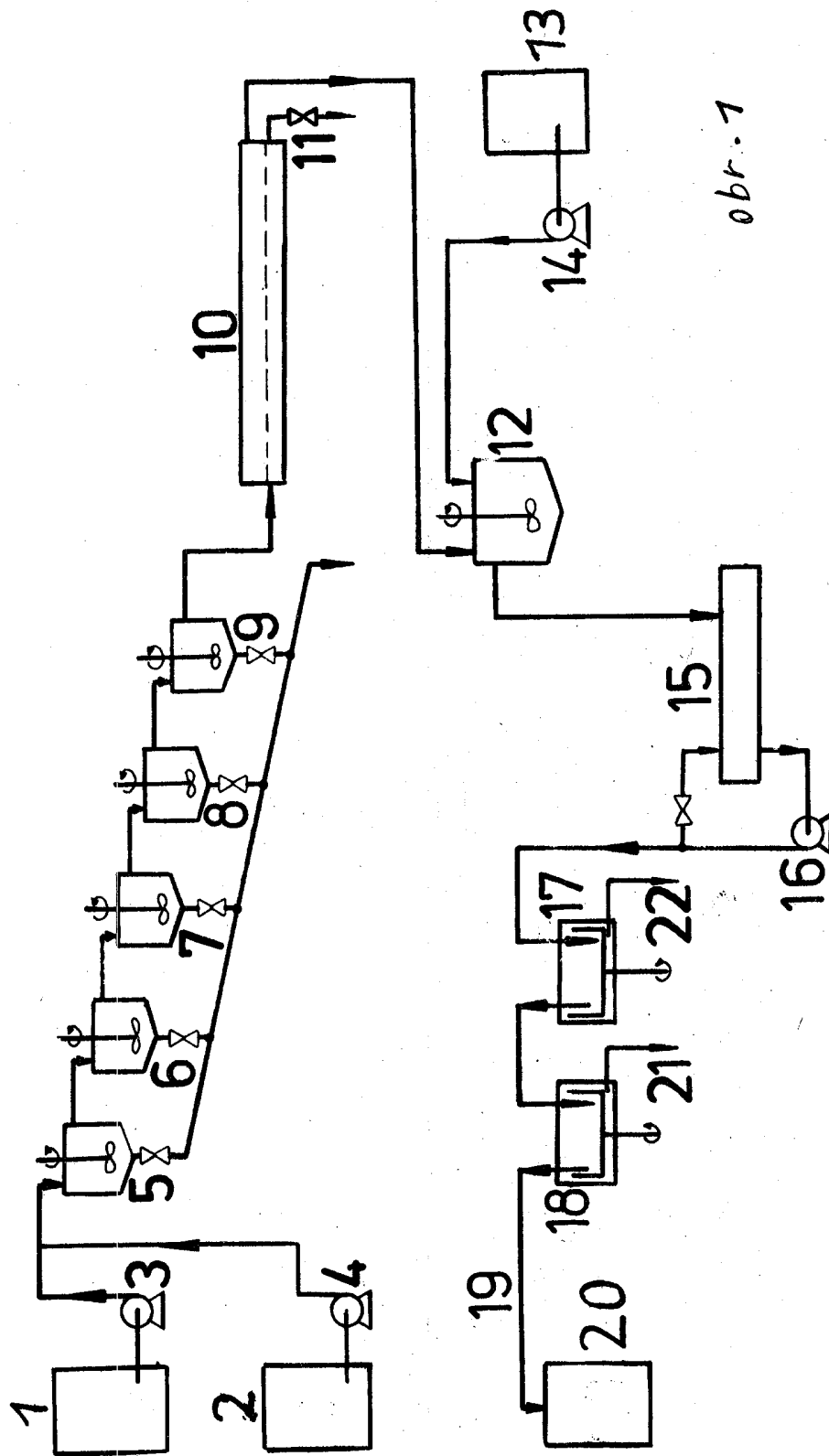
P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob nepřetržitého čištění n-parafinových uhlovodíků, zejména takových, které se získávají zpracováním ropných frakcí molekulárními sítí a používají se k výrobě emulgátorů, detergentů a změkčovačel sulfochlorací nebo sulfooxidací nebo k výrobě proteinů, od olefinických a aromatických sloučenin rafinací oleem, oddělením vzniklého kyselého dehtu a následným praním n-parafinového rafinátu alkalickým louhem do neutrální reakce, vyznačující se tím, že se rafinace provádí za míchání při Reynoldsových číslech $> 1,2 \times 10^4$, Eulerových číslech $3,5 = \text{konst.}$ a Weberových číslech $> 2 \times 10^4$ - vztaženo na parafinovou fázi, při teplotách v rozmezí od 15 do 45 °C oleem obsahujícím kysličník sírový v hmotnostní koncentraci 20 až 65 %, během 1 až 10 minut, přičemž se při objemovém obsahu alespoň 95 % n-parafinů a nanejvýš 1 % olefinů a aromátů v n-parafinových uhlovodících dodržuje - v závislosti na obsahu kysličníku sírového v oleu - poměr olea k parafinovým uhlovodíkům 1:15 až

40 objemovým dílům, načež se vzniklý dehet průběžně odděluje při teplotách v rozmezí 20 až 40 °C a n-parafinový rafinát se neutralizuje alkalickým louhem o hmotnostní koncentraci 15 %.

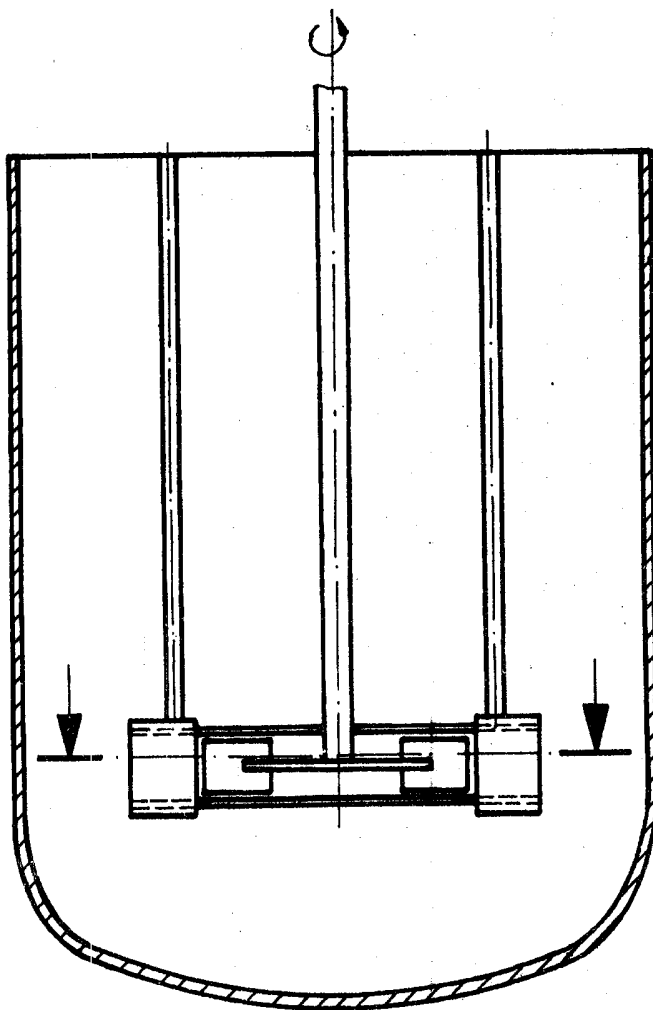
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se rafinuje při teplotě 25 °C oleem obsahujícím kysličník sírový v hmotnostní koncentraci 25 % a přitom se při objemovém obsahu alespoň 95 % n-parafinů a nanejvýš 1 % olefinů a aromatů v n-parafinových uhlovodících dodržuje objemový poměr olea k n-parafinovým uhlovodíkům 1:20 dílům.

2 listy výkresů

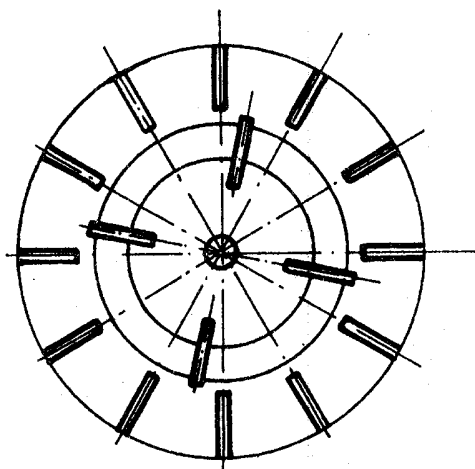


obr. 1

210312



obr. 2



obr. 3