



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 16.VII.1965 (P 110 052)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 20.I.1967

Kl. 12 o, 11

MKP ~~C-07-1~~
C07c 51/20

UKD

Współtwórcy wynalazku: mgr Teresa Bryl-Sandelewska, doc. dr Zbigniew Kęcki, prof. dr Stefan Minc, dr Zofia Nowak, mgr Wacław Stachowicz, dr Henryk Wincel

Właściciel patentu: Instytut Badań Jądrowych, Warszawa, (Polska)

Sposób utleniania rafinowanych frakcji ropy naftowej

1

Otrzymywanie różnych organicznych związków tlenowych, głównie kwasów, poprzez utlenianie węglowodorów pochodzących z ropy naftowej stanowi ważny problem w światowym przemyśle chemicznym ze względu na produkcję środków powierzchniowo czynnych, plastifikatorów i rozpuszczalników. Stosowane obecnie metody przemysłowe polegają na prowadzeniu procesu utleniania węglowodorów pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze 130° — 150°C w obecności katalizatorów takich jak tlenki manganu, nadmanganian potasu, tlenki ołowiu, nafteniany ołowiu, kobaltu i inne. Wszystkie te katalizatory prowadzą do zanieczyszczenia produktów wskutek powstawania osadów, co komplikuje znacznie proces technologiczny i zwiększa koszty produkcji.

Znany jest z rumuńskich opisów patentowych nr 41 642 oraz nr 41 933 sposób utleniania węglowodorów na drodze inicjowania tej reakcji niewielką ilością węglowodorów napromieniowanych promieniami gamma lub innymi. Zaletami tego sposobu są: skrócenie czasu w ciągu którego prowadzi się proces (o jedną trzecią) i uzyskanie produktów nie zawierających zanieczyszczeń pochodzących od katalizatorów.

Sposób utleniania rafinowanych frakcji ropy naftowej będący przedmiotem wynalazku polega na tym, że utlenianie prowadzi się bezkatalitycznie inicjując je przez wprowadzenie do surowca niewielkich ilości węglowodorów pochodzących z tej

2

samej frakcji ropy naftowej lub innych napromieniowanych promieniami gamma, elektronowymi, Roentgena lub ultrafioletowymi, w postaci wodnej emulsji i następnie oddzielonych od wody.

5 Napromieniowanie wodnej emulsji frakcji ropy naftowej prowadzi się w temperaturze 1° — 99°C przy jednoczesnym przepuszczaniu przez tę emulsję tlenu, powietrza, lub innego gazu zawierającego tlen.

10 Po napromieniowaniu i rozwarstwieniu emulsji fazę olejową dodaje się do frakcji ropy naftowej i prowadzi się utlenianie tej frakcji w temperaturze 80° — 170°C (korzystnie w temperaturze 135°C) przy jednoczesnym mieszaniu i przepuszczaniu tlenu, powietrza lub innego gazu zawierającego tlen.

Przykład. Utlenianiu poddaje się rafinowaną frakcję ropy naftowej wrzącą w zakresie temperatur 280° — 320°C o składzie grupowym 53,2% węglowodorów naftenowych, 44,3% węglowodorów parafinowych i 2,5% węglowodorów aromatycznych i o średniej masie cząsteczkowej 195. 40 g tej frakcji po zmieszaniu z wodą w stosunku objętościowym 1:1 umieszcza się w naczyniu cylindrycznym o pojemności około 100 ml zaopatrzonym w chłodnicę zwrotną i mieszadło. Przez naczynie przepuszcza się tlen z szybkością około 40 ltr/godz. i ogrzewa się powstałą w wyniku mieszania i przepuszczania tlenu emulsję utrzymując temperaturę 95 ± 5°C, po czym naczynie umieszcza

się w źródle promieniowania gamma o aktywności około 900 curie. Szybkość dawkowania energii promieniowania wyznaczona za pomocą dozymetru Frickego wynosiła $4,4 \times 10^{17}$ eV/ml. min., a całkowita pochłonięta dawka energii promieniowania wynosiła $2,4 \times 10^{20}$ eV/ml.

Po wyjęciu ze źródła promieniowania i rozwarstwieniu emulsji pobiera się 0,4 ml fazy olejowej, dodaje do 49,6 ml wyżej opisanej frakcji ropy naftowej umieszczonej w takim samym jak wyżej naczyniu, ogrzewa do temperatury $135 \pm 2^\circ\text{C}$ i przy jednoczesnym mieszaniu mieszadłem przepuszcza przez nią tlen z szybkością około 40 ltr/godz.

Dla porównania wyników (patrz poniższa tablica) przeprowadza się jednocześnie w takim samym naczyniu i w tych samych warunkach utlenianie inicjowane taką samą ilością napromieniowanej tejże frakcji ropy bez dodatku wody (sposób II) oraz w trzecim naczyniu utlenianie nieinicjowane (sposób III). W podanych w poniższej tablicy odstępach czasu pobiera się próbki w ilości po 5 ml i poddaje je analizie. Stężenie nadtlenków

oznacza się metodą jodometryczną na spektrometrze Unicam SP-500, a zawartość kwasów określa poprzez oznaczenie liczby kwasowej.

Wyniki zestawione w tablicy wskazują, że sposób według wynalazku jest zdecydowanie korzystniejszy w porównaniu ze sposobem II. Okres indukcji reakcji utleniania w sposobie według wynalazku wynosi 2 — 3 godzin, podczas gdy w sposobie II około 6 godzin, a w sposobie III około 10 godzin. Sposobem według wynalazku w takich samych okresach czasu otrzymuje się dwukrotnie większą ilość kwasów niż sposobem II.

Sposób według wynalazku może być również stosowany do utleniania różnych mieszanin węglowodorów alifatycznych i alicyklicznych zawierających niewielkie ilości węglowodorów aromatycznych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób utleniania rafinowanych frakcji ropy naftowej zawierających węglowodory alifatyczne, alicykliczne i nieznaczne ilości węglowodorów aromatycznych lub ich mieszaniny na drodze inicjowania procesu utleniania przez wprowadzenie do surowca niewielkich ilości napromieniowanych węglowodorów, **znamienny tym**, że do inicjowania procesu utleniania stosuje się węglowodory, korzysnie odpowiadające frakcji węglowodorów utlenianych, napromieniowane w postaci wodnej emulsji w obecności tlenu lub gazu zawierającego tlen i następnie oddzielone od wody.
2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że do inicjowania procesu utleniania stosuje się węglowodory napromieniowane promieniami gamma, elektronowymi, Roentgena lub ultrafioletowymi.

Czas utleniania w godzinach	Utlenianie sposobem według wynalazku		Utlenianie sposobem II		Utlenianie sposobem III	
	Liczba kwasowa mgKOH/g	Nadtlenki mol/ltr	Liczba kwasowa mgKOH/g	Nadtlenki mol/ltr	Liczba kwasowa mgKOH/g	Nadtlenki mol/ltr
0	0	$3,6 \times 10^{-4}$	0	$8,0 \times 10^{-5}$	0	$6,6 \times 10^{-5}$
2	0,1	$2,7 \times 10^{-3}$	0	$2,6 \times 10^{-4}$	0	$8,8 \times 10^{-5}$
4	0,7	$3,4 \times 10^{-2}$	0	$1,4 \times 10^{-3}$	0	$1,0 \times 10^{-4}$
6	16,9	$1,6 \times 10^{-1}$	0	$1,0 \times 10^{-2}$	0	$2,6 \times 10^{-4}$
7	30,0	$1,3 \times 10^{-1}$	0,6	$3,3 \times 10^{-2}$	0	$3,8 \times 10^{-4}$
8	34,5	$9,5 \times 10^{-2}$	6,4	$1,2 \times 10^{-1}$	0	$6,1 \times 10^{-4}$
8.75	39,8	$8,5 \times 10^{-2}$	19,2	$1,8 \times 10^{-1}$	0	$9,5 \times 10^{-4}$
10	45,4	$6,0 \times 10^{-2}$	29,6	$1,3 \times 10^{-1}$	0,1	$3,0 \times 10^{-3}$

U w a g a: stężenie nadtlenków podano w przeliczeniu na nadtlenek benzoilu.