

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

51919

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 03.VIII.1964 (P 105 385)

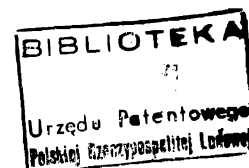
Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 15.IX.1966

Kl. 23 b, 1/05

MKP C 10 g

UKD



Współtwórcy wynalazku: prof. mgr inż. Stefan Niementowski, mgr inż. Edward Siembab, mgr Tadeusz Kapcia, dr inż. Jerzy Kramarz, mgr Andrzej Kowalówka

Właściciel patentu: Instytut Technologii Nafty, Kraków (Polska)

Sposób równoczesnego otrzymywania z destylatów naftowych o temperaturze wrzenia 215 — 245°C surowca do produkcji środków piorących, koncentratu węglowodorów aromatycznych, jak również środków powierzchniowo czynnych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób równoczesnego otrzymywania z destylatów naftowych o temperaturze wrzenia 215—245°C surowca do produkcji środków piorących, koncentratu węglowodorów aromatycznych, oraz środków powierzchniowo czynnych. Uzyskiwany tym sposobem surowiec do produkcji środków piorących pozbawiony jest węglowodorów aromatycznych oraz częściowo węglowodorów naftenowych. Koncentrat węglowodorów aromatycznych nadaje się do zastosowania jako wysokowartościowy rozpuszczalnik, a sulfokwasy węglowodorów aromatycznych o długołańcuchowych podstawnikach po przeprowadzeniu w sole sodowe mogą być użyte jako środki powierzchniowo czynne.

Znane są różne sposoby oczyszczania surowców stosowanych do produkcji środków powierzchniowo czynnych typu alkiloarylosulfonianów, jednak żaden z nich nie pozwala na równoczesne otrzymywanie surowca do produkcji środków piorących, koncentratu węglowodorów aromatycznych i dobrych środków powierzchniowo czynnych.

Dotychczas surowce do produkcji środków piorących oczyszczane były przez traktowanie frakcji naftowych o granicach wrzenia 215—245°C stężonym kwasem siarkowym i oleum. Za pomocą tej metody otrzymuje się jedynie zastępczy surowiec do produkcji środków piorących, a pozostałość po rafinacji stanowi kłopotliwy odpad.

Znany jest również sposób otrzymywania su-

2

rowca do produkcji środków piorących przez usuwanie z frakcji naftowych o granicach wrzenia 215—245°C związków aromatycznych za pomocą gazowego SO_3 . W procesie tym nie wykorzystuje się w sposób właściwy węglowodorów aromatycznych, które ulegają sulfonacji a tworzące się przy tym odpady mogą być tylko w ograniczonym stopniu wykorzystane do produkcji środków powierzchniowo czynnych ze względu na zawartość sulfokwasów niepodstawionych węglowodorów aromatycznych.

Stwierdzono, że z destylatów naftowych o temperaturach wrzenia 215—245°C w sposób dogodny można otrzymać surowiec do produkcji środków piorących i równocześnie koncentrat węglowodorów aromatycznych, oraz środki powierzchniowo czynne, stosując proces dwustopniowy, polegający na tym, że frakcje destylatów naftowych o temperaturze wrzenia 215—245°C najpierw ekstrahuje się acetonem zawierającym 5—20% wody w temperaturze 0—100°C pod ciśnieniem normalnym, lub zwiększonym do 10 atm. przy czym do ekstraktu przechodzą węglowodory aromatyczne niepodstawione, lub podstawione rodnikami o małej ilości atomów węgla.

Ekstrakt ten może być stosowany jako rozpuszczalnik. Natomiast w rafinacie pozostaje około 4,5% węglowodorów aromatycznych o długołańcuchowych podstawnikach, które są odpowiednim surowcem do produkcji środków powierzch-

niowo czynnych. Następnie uzyskany rafinat sulfonuje się gazowym SO_3 w temperaturze 40—100°C w cienkiej warstwie w sposób ciągły. Używany w tym procesie reaktor ma kształt rury, wewnątrz której znajduje się walec stanowiący mieszadło. Luzy między walcem a wewnętrznymi ścianami reaktora są rzędu 0,2—5 mm. W przestrzeniach tych w czasie szybkich obrotów walca-mieszadła następuje energiczne mieszanie zapewniające dobry kontakt wprowadzanej cieczy i gazu.

W pierwszym etapie procesu w czasie trwania ekstrakcji można zwiększać zawartość wody w acetonie przez wprowadzanie jej w różnych punktach kolumny ekstrakcyjnej w takiej ilości, ażeby jej sumaryczna zawartość w stosunku do bezwodnego acetonu nie przekroczyła 20%. W celu otrzymania ekstraktu o wysokiej koncentracji związków aromatycznych, stosuje się refluks tych związków w ilości 40—60% w przeliczeniu na surowiec ekstrahowany, po oddzieleniu od acetonu.

Zadaniem refluksu wprowadzanego w najniższym punkcie części czynnej kolumny ekstrakcyjnej jest wyparcie z ekstraktu węglowodorów niearomatycznych. Miejsce wprowadzenia surowca znajduje się w górnej części dolnej połowy kolumny powyżej miejsca wprowadzenia refluksu. Rafinat z pewną ilością rozpuszczalnika odprowadza się ze szczytu kolumny, ekstrakt (rozpuszczalnik + rozpuszczone węglowodory) wychodzi u dołu kolumny.

Z rafinatu i ekstraktu w oddzielnym urządzeniu regeneruje się rozpuszczalnik. W zależności od ciężaru właściwego rozpuszczalnika i surowca poddawanego ekstrakcji miejsca wprowadzenia wody do kolumny mogą ulegać zmianie.

Rafinat uzyskany po ekstrakcji poddaje się sulfonowaniu trójtlenkiem siarki rozcieńczonym azotem, lub powietrzem w stosunku 1:5—1:15 w warstwie o grubości 0,2—5 mm między wewnętrzną ścianą reaktora a zewnętrzną ścianą walca stanowiącego mieszadło o szybkości 140—400 obr./min. Rafinat ogrzany do temperatury 40—100°C osuszony od śladów wilgoci wprowadza się do dolnej części reaktora. Również u dołu wprowadza się do reaktora rozcieńczony SO_3 , a w górnej części, po przejściu przez odpowiednio zbudowaną, rozszerzoną część reaktora, w której płyn przestaje gwałtownie wirować, odbiera się sulfonowany rafinat.

Sulfokwasy oddziela się od rafinatu przez odstawienie, w ten sposób zostaje oddzielone około 95% kwasów sulfonowych. Rafinat przemycia się następnie ługiem i wodą oddzielając w ten sposób resztę kwasów sulfonowych. Sulfokwasy po zobojętnieniu ługiem i zagęszczeniu mogą być użyte jako środki powierzchniowo czynne.

Dwustopniowy sposób według wynalazku umożliwia przerób destylatów z rop różnego pochodzenia oraz zapewnia pełne wykorzystanie frakcji destylatów naftowych wrzących w granicach 215—245°C bez odpadów i produktów ubocznych z należytych wykorzystaniem węglowodorów aromatycznych jako poszukiwanych rozpuszczalników o wysokiej jakości.

Przykład. Frakcję ropy romaszkńskiej o granicach temperatur wrzenia 215—245°C poddaje się

ekstrakcji acetonem zawierającym 13% wody w kolumnie z dyskami wirującymi. Ekstrakcję prowadzi się w przeciwnym kierunku w temperaturze około 20°C. Zawodniony aceton wprowadza się w górnej części, surowiec od dołu na 1/3 wysokości kolumny. Ze szczytu kolumny odbiera się rafinat, który poprzez urządzenie ogrzewcze przepompowuje się do kolumny destylacyjnej i uwalnia od acetonu. Ekstrakt odbiera się w dolnej części kolumny i uwalnia przez oddestylowanie od acetonu, który zawraca się do procesu. Następnie ekstrakt kieruje się do zbiornika, skąd podaje się go do kolumny ekstrakcyjnej w ilości równej połowie wchodzącego surowca. Rafinat po oddzieleniu od rozpuszczalnika wprowadza się od dołu do sulfonatora wraz z gazowym SO_3 rozcieńczonym w stosunku 1:10 azotem. Sulfonowanie przebiega w warstwie o grubości 2,0 mm przy temp. 60°C.

Produkt sulfonowania pozostawia się na 2 godziny do odstawienia i oddziela od warstwy sulfokwasów. Pozostałe jeszcze w rafinacie kwasy sulfonowe ekstrahuje się 10% wodnym roztworem NaOH. Połączone ekstrakty miesza się z uprzednio wydzielonymi sulfokwasami do reakcji obojętnej i podgęszcza a rafinat przemycia się wodą.

Ostatecznie z 1400 kg surowca zawierającego około 20% węglowodorów aromatycznych otrzymuje się: 1000 kg rafinatu o zawartości węglowodorów aromatycznych poniżej 1%, 300 kg koncentratu węglowodorów aromatycznych o zawartości 80%, oraz 130 kg soli sodowych kwasów sulfonowych liczonych na suchą substancję.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób równoczesnego otrzymywania z destylatów naftowych o temperaturze wrzenia 215—245°C surowca do produkcji środków piorących, koncentratu węglowodorów aromatycznych, jak również środków powierzchniowo czynnych **znamienny tym**, że w pierwszym etapie procesu dwustopniowego frakcję destylatu ekstrahuje się acetonem zawierającym 5—20% wody w temperaturze 0—100°C pod ciśnieniem atmosferycznym lub podwyższonym do 10 atm, przy czym do ekstraktu przechodzą węglowodory aromatyczne nie podstawione, lub podstawione rodnikami o małej ilości węgla, w drugim etapie pozostały po ekstrakcji rafinat sulfonuje się gazowym trójtlenkiem siarki w temperaturze 40—100°C, po czym produkt sulfonacji po oddzieleniu od nieprzereagowanego produktu stanowiącego surowiec do produkcji środków piorących przeprowadza się działaniem ługu sodowego w środki powierzchniowo czynne.
2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że w trakcie ekstrakcji dodatkowo doprowadza się wodę w różnych punktach kolumny ekstrakcyjnej w takiej ilości, ażeby jej sumaryczna zawartość w stosunku do bezwodnego acetonu nie przekroczyła 20%.
3. Sposób według zastrz. 1—2 **znamienny tym**, że sulfonowanie prowadzi się w cienkiej warstwie w sposób ciągły gazowym trójtlenkiem siarki rozcieńczonym azotem lub powietrzem w stosunku 1:5—1:15.