



ÚRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

253416
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 10 G 67/04

(22) Prihlášené 07 02 86
(21) (PV 874-86.L)

(40) Zverejnené 12 03 87

(45) Vydané 15 10 88

(75)
Autor vynálezu

MAŤAŠ MICHAL ing. DrSc., KLUCHO PAVOL RNDr., SVITOK ALOJZ ing.,
MAŤAŠ MICHAL ing. ml., BRATISLAVA

(54) Spôsob výroby bielych olejov a sulfonátov z ropných olejov

1

2

Riešenie sa týka výroby bielych olejov a sulfonátov ropných z upravených olejových frakcií. Ako surovina na sulfonáciu sa používa olejová frakcia, získaná rafinačnými postupmi tak, že selektívna rafinácia furfurálom je zaradená vždy za hydrogenačnou rafináciou, aby sa odstránili novovzniknuté krátkoreťazcové, bi- a triaromáty a ropné živice. Výhodou tohto postupu je, že sa získavajú suroviny, ktorých sulfonáciou v troch až piatich sulfonačných stupňoch plynným SO₃ sa získajú vysoké výťažky BO, Na-sulfonátov a zníži sa tvorba kyselinových živíc. Prínosy predmetnej PV spočívajú v úspore východiskových surovín pri súčasnom zvýšení výťažkov BO a Na-sulfonátov a v zlepšení životného prostredia.

Vynález sa týka spôsobu výroby bielych olejov a sulfonátov z ropných olejov.

V súlade s týmto vynálezom bolo zistené, že biele oleje a ropné sulfonáty z ropných olejov možno vyrobiť s vyšším výťažkom cieľových produktov a s nižšou tvorbou kyselinových smol v porovnaní s dnešným stavom techniky vtedy, keď sa destilát alebo alkánický destilát zušľachtí rafinačnými procesmi nasledujúcimi v poradí odalkánovanie, hydrogenačná rafinácia a selektívna rafinácia, alebo v poradí hydrogenačná rafinácia, odalkánovanie, selektívna rafinácia, alebo hydrogenačná rafinácia, selektívna rafinácia, odalkánovanie.

Výhoda postupu podľa vynálezu spočíva v tom, že sa najprv hydrogenačne rafinovaného oleja selektívnou rafináciou a odalkánovaním odstráni novovzniknuté aromatické uhľovodíky s krátkymi alkylovými reťazcami a vyššie bi- a polycyklické aromatické uhľovodíky, ktoré sú zdrojom vzniku kyselinových živíc. Ďalej sa selektívnou rafináciou odstráni ropné živice, ktoré sú prekursorom tvorby kyselinových živíc.

Doteraz nie je známy postup úpravy suroviny pre sulfonáciu, ako je uvedený podľa vynálezu. Všetky vynálezy uvádzajú takýto postup prípravy surovín pre sulfonáciu, a to: selektívna rafinácia, odalkánovanie a ako posledný stupeň hydrogenačná rafinácia, ako je to napríklad v čs. pat. č. 148 285.

Získaný olejový rafinát sa sulfonuje oxidom sírovým v troch až piatich sulfonačných stupňoch, pričom molárny pomer aromatických uhľovodíkov prítomných v olejovom rafináte k oxidu sírovému klesá od minimálne 2,5 : 1 v prvom rafinačnom stupni cez minimálne 2 : 1 v druhom, minimálne 1 : 1 v treťom, minimálne 1 : 1,2 vo štvrtom a minimálne 1 : 2,0 v piatom sulfonačnom stupni.

Teplota sa v prvom sulfonačnom stupni udržiava v rozmedzí 15 až 55 °C, v druhom 30 až 55 °C, v treťom, štvrtom a piatom sulfonačnom stupni 30 až 60 °C.

Rafinačné procesy, predovšetkým hydrogenačnú a selektívnu rafináciu je treba viesť tak, aby obsah živíc v olejovom rafináte bol maximálne jedno percento hmotnostné a obsah bicyklických aromatických uhľovodíkov minimálne 1,5 % hmotnostného.

Odalkánovanie olejového destilátu alebo hydrogenačného rafinátu sa môže uskutočniť za použitia zmesi rozpúšťadiel typu ketónov, napríklad acetónu, metyletylketónu, metylizobutylketónu s aromatickými rozpúšťadlami typu toluénu alebo adsorpcne, za použitia zeolitických molekulových sít, alebo katalytickou hydrogenačnou dealkaniáciou štiepiacou selektívne alkánické uhľovodíky, hlavne n-alkány. Alkánický olejový destilát sa odalkanizuje na teplotu tuhnutia od -5 do -50 °C v závislosti od aplikácie cieľového produktu.

Pri hydrogenačnej rafinácii sa ako katalyzátor s výhodou použije kobalt-molybdénový alebo nikel-molybdénový katalyzátor (14 až 15 % hmotnostných MoO_3 a 2,8 až 3,2 % hmotnostného NiO) na aktívnej alumíne. Pracuje sa pri teplotách 300 až 380 °C, pri tlaku 2,0 až 7,0 MPa, pri objemovej rýchlosti olejového destilátu 0,5 až 3 h^{-1} a pri objemovom pomere vodíka k olejovému destilátu alebo deparafínu 300 až 800.

Pri selekčnej rafinácii je výhodné použiť furfural alebo N-metylpyrolidón, aj keď sa rozpúšťadlo typu dimetylsulfoxid, fenol, krezol a iná nevylučuje.

V prípade, že sa ako selekčné rozpúšťadlo použije furfural alebo N-pyrolidón, je výhodné pracovať s objemovým pomerom rozpúšťadla k odparafinovanému a hydrogenačne rafinovanému oleju 2 až 3,5 : 1. Teplota sa na vrchu extraktora pohybuje od 80 do 110 °C.

Za týchto podmienok sa zníži obsah ropných živíc pod jedno percento hmotnostné a obsah bicyklických aromatických uhľovodíkov pod 1,5 % hmotnostného. Zníži sa tak množstvo prekursorov tvorby kyselinových živíc počas sulfonácie.

Selekčná rafinácia má byť zaradená po hydrogenačnej rafinácii preto, že pri hydrogenačnej rafinácii dochádza k novotvorbe uhľovodíkov, ktoré v procese sulfonácie oxidom sírovým poskytujú nežiadúce kyselinové živice. Zvýšená tvorba kyselinových živíc má za následok zníženie výťažkov bieleho oleja, zníženie výťažkov ropných sulfonátov a vyžaduje zariadenie pre ich spracovanie s prípadným zhoršením životného prostredia.

Rafinačnými procesmi, v ktorých je selekčná rafinácia predradená hydrogenačnej rafinácii, sa u oleja majúceho priemernú mólovú hmotnosť 355 a kinematickú viskozitu pri 50 °C 18,13 $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ získal rafinát o tomto zložení:

	% hmotn.
celkový obsah aromatických uhľovodíkov	20 až 30
bicyklické aromatické uhľovodíky	1,8 až 3,0
živice stanovené silikagélom	0,8 až 1,5

Z rovnakého olejového základu sa rafinačným postupom v súlade s týmto vynálezom získal rafinát o tomto zložení:

	% hmotn.
celkový obsah aromatických uhľovodíkov	13 až 20
obsah bicyklických aromátov	1,0 až 1,2
obsah živíc	0,3 až 0,7

Zvýšenie výťažkov bieleho oleja a ropných sulfonátov a zníženie tvorby kyselinových živíc.

vých živíc má za cieľ aj regulovanie mólového pomeru aromatických uhľovodíkov k oxidu sírovému v jednotlivých sulfonačných stupňoch. Tento pomer klesá alebo množstvo oxidu sírového rastie s rastom počtu sulfonačných stupňov. V prvých sulfonačných stupňoch sa sulfonujú najreaktívnejšie uhľovodíky. Aby sa zabránilo vysokej tvorbe di- a polysulfokyselinám a tvorbe sulfónov a sulfoxidov a tým aj kyselinových kalov, ukázalo sa, že je treba v prvých dvoch sulfonačných stupňoch pracovať s molárnym prebytkom aromatických uhľovodíkov. V prvých troch stupňoch sa vytvorí hlavný podiel ropných sulfokyselín, ktoré sa po oddelení kyselinových živíc neutralizujú na sodné sulfonáty a extrahujú z oleja napríklad vodnoalkoholickým roztokom.

Vo štvrtom a piatom sulfonačnom stupni sa sulfonujú málo reaktívne uhľovodíky a ich koncentrácia je nízka, napríklad okolo 1,5 % hmotnostného. Sulfonácia v štvrtom a piatom rafinačnom stupni teda nemá hlavný cieľ výrobu sulfokyselín, ale hlboké odstránenie aromatických uhľovodíkov, aby sa ich obsah znížil pod hranicu danú normou alebo liekopisom.

Tvorbu sulfónov a sulfoxidov nerozpustných v oleji a tmavej farby možno znížiť prítomnosťou vody, ktorá sa do sulfonačnej zmesi môže privádzať priamo alebo so sulfonačným činidlom. Táto voda sa môže tvoriť aj v stave zrodu, napríklad pri sulfatácii alkoholov a pri tvorbe éterov.

Výhodou spôsobu podľa tohoto vynálezu je zvýšenie výťažkov bielych olejov, zvýšenie výťažkov sulfonátov sodných a zníženie tvorby kyselinových živíc.

Pri sulfonácii oleja pripraveného postupom, v ktorom predchádzal proces selektnej rafinácie procesu hydrogenačnej rafinácie sa dosiahli tieto výťažky:

- 52 až 55 % hmotnostných bieleho oleja,
- 12,5 až 14 % hmotnostných sulfonátu sodného počítané ako 100 %-ný,
- 30 až 35 % hmotnostných kyselinových kalov.

Biely olej obsahoval:

- 0,5 až 1,5 % hmotnostného aromatických uhľovodíkov,
- 200 až 500 ppm bicyklických aromatických uhľovodíkov.

Pri sulfonácii oleja pripraveného postupom, v ktorom je selekčná rafinácia posledným rafinačným procesom, sa dosiahli tieto výťažky:

- 60 až 70 % hmotnostných bieleho oleja,
- 15 až 22 % hmotnostných ropného sulfonátu sodného,

12 až 16 % hmotnostných kyselinových kalov.

Biely olej obsahoval:

- 0,5 % hmotnostných aromatických uhľovodíkov,
- 30 ppm bicyklických aromatických uhľovodíkov.

Pre ilustráciu sú uvedené príklady, ktoré však neobmedzujú predmet vynálezu.

Príklad 1

Ropný olejový destilát z parafrínickej ropy vriaci v rozmedzí 420 až 500 °C sa podrobí hydrogenačnej rafinácii na komerčnom Ni-Mo katalyzátore pri teplote 330 °C, tlaku 4,0 MPa, objemovej rýchlosti 0,7 m⁻¹ a pri objemovom pomere H₂/surovina 700 m³/m³. Získaný hydrogenovaný produkt sa deparafinizuje zmesou metyletylketón—toluén (1:1 % hm.) v množstve 250 % hm. na hydrogenát pri teplote -20 °C. Produkt získaný po deparafinizácii sa extrakčne rafinuje na RD kolóne technickým furfuralom pri objemovom pomere furfural/olej = 2,8 : 1 a teplote 95 °C na hlavne kolóny a 72 °C na spodku kolóny. Uvedeným rafinačným postupom sa získal olejový rafinát vo výťažku 50,5 % hmotnostného, ktorý obsahuje:

monocyklické aromatické uhľovodíky	16,4 % hmt.
bicyklické aromatické uhľovodíky	0,87 % hmot.
živice (stanovené na silikagéle)	0,4 % hmot.

Získaný olejový rafinát sa sulfonuje v štyroch sulfonačných stupňoch plynným oxidom sírovým (7 až 9 % objemových v N₂ resp. vzduchu).

V prvom sulfonačnom stupni je molárny pomer aromátov k oxidu sírovému 2,9 : 1, teplota 40 ± 2 °C, v druhom sulfonačnom stupni je molárny pomer aromátov k oxidu sírovému 2,1 : 1 a teplota 45 ± 2 °C, v treťom sulfonačnom stupni je molárny pomer aromátov k oxidu sírovému 1,2 : 1 a teplota 50 ± 2 °C a v štvrtom sulfonačnom stupni je molárny pomer aromátov k oxidu sírovému 1 : 1,2 a teplota 50 ± 2 °C. Vzniklé ropné sulfokyseliny sa po každom sulfonačnom stupni neutralizovali a extrahovali 3,5 %-ným vodno-alkoholickým NaOH. Neutrálny olej po štvrtom sulfonačnom stupni sa adsorpčne rafinuje prírodným aluminosilikátom v množstve 5 % hmotnostných. Získa sa biely olej vo výťažku 64,5 % hmotnostného, počítané na vstupný rafinát.

Vodno-alkoholické extrakty Na-sulfonátu z prvého až štvrtého stupňa sa extrahujú ľahkým benzínom, teplota varu v rozmedzí

80 až 110 °C a po oddestilovaní benzínu sa získal ropný Na-sulfonát s priemernou molekulovou hmotnosťou 469 vo výťažku 15,2 percenta hmotnostného počítané na vstupný olej. V procese sulfonácie vzniklo 16,2 percenta hmotnostného kyslých kalov.

Príklad 2

Postupuje sa podobne ako v príklade 1 s tým rozdielom, že selektívna rafinácia sa uskutočňuje pri teplote 85 °C na hlave kolóny a 70 °C na spodku kolóny a objemovom pomere furfural/olej = 2,1 : 1. Získa sa olejový rafinát vo výťažku 56,3 % hmotnostného, ktorý obsahuje:

monoaromatické	
uhľovodíky	23,2 % hmot.
bicyklické aromatické	
uhľovodíky	1,23 % hmot.
živice (stanovené	
na silikagéle)	0,7 % hmot.

Získaný olejový rafinát sa sulfónoval v piatich sulfonačných stupňoch plynným oxidom sírovým v inertnom plyne (7 až 9 % objemových SO₃ v dusíku).

V prvom sulfonačnom stupni je mólový pomer aromatických k oxidu sírovému 2,6 : 1 a teplota 45 ± 2 °C, v druhom 2,2 : 1 a teplota 48 ± 2 °C, v treťom 1,5 : 1 a teplota 53 ± 2 °C, v štvrtom 1 : 1 a teplota 53 ± 2 °C a v piatom 1 : 1,6 a teplota 55 ± 2 °C. Vzniknuté ropné sulfokyseliny sa po každom sulfonačnom stupni neutralizovali 3,5 %-ným NaOH a extrahovali 40 %-ným etylalkoholom. Neutrálne oleje po piatom sulfonačnom stupni sa adsorpcie rafinuje prírodným aluminosilikátom v množstve 3 % hmot. Získa sa biely olej vo výťažku 61,0 % hmot. Vodno-alkoholické extrakty zo všetkých stupňov sulfonácie sa spracujú s ľahkým benzínom s teplotou varu v rozmedzí 80 až 110 °C. Po oddestilovaní benzínu sa získal ropný Na-sulfonát vo výťažku 21,1 % hmot., počítané na vstupný rafinát. V procese sulfonácie vzniklo 13,6 % hmot. kyslých kalov.

Príklad 3

Ropný olejový destilát z parafínovej ro-

py vriaci v rozmedzí 420 až 500 °C sa dealkaloval zmesou metyletylketónu-toluénu (1 : 1 % hmot.) v množstve 250 % hmot., počítané na destilát pri teplote -35 °C. Získaný odalkánovaný destilát sa podrobil hydrogenačnej rafinácii na komerčnom Ni-Mo katalyzátore pri teplote 360 °C, tlaku 4,0 MPa, objemovej rýchlosti 0,9 h⁻¹ a pri objemovom pomere H₂/surovina 500 m³/m³. Olejový hydrogenát získaný v procese hydrogenácie sa rafinuje na RD kolóne technickým furfuralom pri objemovom pomere furfural/olej 3,0 : 1 a teplote 102 °C na hlave kolóny a 78 stupňov Celsia na spodku kolóny. Uvedenými rafinačnými postupmi sa získal olejový rafinát vo výťažku 40,3 % hmot., ktorý obsahuje 18,2 % hmot. monoaromatických uhľovodíkov, 0,55 % hmot. bicyklických aromatických uhľovodíkov a 0,32 % hmot. živíc.

Takto pripravený olejový rafinát sa sulfónuje v piatich sulfonačných stupňoch plynným oxidom sírovým (7 až 9 % objemových v N₂). V prvom sulfonačnom stupni je molárny pomer aromatických k oxidu sírovému 2,5 : 1, teplota 35 ± 2 °C, v druhom sulfonačnom stupni je molárny pomer aromatických k oxidu sírovému 2,2 : 1 a teplota 40 ± 2 °C, v treťom sulfonačnom stupni je molárny pomer aromatických k oxidu sírovému 1,4 : 1 a teplota 45 ± 2 °C, v štvrtom sulfonačnom stupni je molárny pomer aromatických k oxidu sírovému 1 : 1,2 a teplota 50 ± 2 °C, v piatom sulfonačnom stupni je molárny pomer aromatických k oxidu sírovému 1 : 2 a teplota 50 ± 2 °C. Vzniknuté ropné sulfokyseliny po oddelení kyslých živíc, v každom stupni sa neutralizovali 5 %-ným vodno-alkoholickým NaOH (40 % hmot. etanolu). Neutrálne oleje, získané po piatej neutralizácii, sa adsorpcie dorafinoval prírodným aluminosilikátom v množstve 5 % hmot. Získal sa biely olej vo výťažku 66,2 % hmot. Vodno-alkoholické extrakty sa spracovali s ľahkým benzínom, s teplotou varu 80 až 110 °C. Po oddestilovaní benzínu sa získal ropný Na-sulfonát vo výťažku 17,0 % hmot., s priemernou molekulovou hmotnosťou 452. V procese sulfonácie vzniklo 12,3 % hmot. kyslých kalov.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob výroby bielych olejov a sulfonátov z ropných olejov vyznačujúci sa tým, že sa alkánický olejový destilát zušľachtí rafinačnými procesmi v poradí odalkánovanie, hydrogenačná rafinácia, selektívna rafinácia, alebo v poradí hydrogenačná rafinácia, odalkánovanie, selektívna rafinácia, alebo hydrogenačná rafinácia, selektívna rafinácia, odalkánovanie a získaný olejový rafinát sa sulfónuje minimálne v troch stupňoch, s výhodou v štyroch až piatich stupňoch, pričom sa v prvom stupni sulfonácie udržiava molárny pomer aromatických uhľovodíkov k oxidu sírovému minimálne 2,5 : 1 a teplota 15

až 55 °C, v druhom stupni minimálne 2,0 : 1 a teplota 30 až 55 °C, v treťom stupni minimálne 1 : 1 a teplota 30 až 60 °C, v štvrtom stupni minimálne 1 : 1,2 a teplota 30 až 60 °C a v piatom stupni minimálne 1 : 2 a teplota 30 až 60 °C.

2. Spôsob podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že po sústave rafinačných procesov je obsah živíc v olejovom rafináte maximálne 1 % hmot. a obsah bicyklických aromatických uhľovodíkov stanovený ultrafialovou spektrofotometriou na naftalén ako etalón maximálne 1,5 % hmot.