



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

218 876

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 19 01 79
(21) (PV 450-79)
(89) 146 753, DD
(32)(31)(33) Právo přednosti od 08 02 78
(WP C 10 G/203 607) DD

(51) Int. Cl.³ C 10 G 45/06

(40) Zveřejněno 30 07 82
(45) Vydáno 01 07 84

(75)
Autor vynálezu

KOCKERT MARKUS,
HIEKE WOLFGANG,
GENTZSCH HUBERT,
BAUCH JOACHIM, SCHWEDT (DD)
ROŠKOVA IVANOVA MAJA,
MICHAJLOV ALEXEJEVIČ IVAN,
ROGOV PAVLOVIČ SERGEJ, MOSKVA (SU)

(54)

Způsob hydrokatalitické rafinace biologicky
zpracovaných ropných destilátů

Vynález se týká způsobu hydrokatalitického čištění biologicky zpracovaných ropných destilátů, s výhodou petroleje, motorové nafty ve směsi s obdobnou destilační frakcí.

Úloha vynálezu spočívá v nalezení takového způsobu hydrogenační rafinace, ve kterém se neprovádí předúprava rafinovaného materiálu před vlastní hydrogenační rafinací, nejsou potřebné žádné přísady těkavých uhlovodíkových olejů nebo oddělené zpracování kapalných a těkavých složek rafinovaného materiálu k úpravě podmínek rafinace. Bylo nalezeno, že biologicky zpracované ropné destiláty se mohou zpracovávat bez úpravy v obvyklých rafinačních zařízeních ve směsi s odpovídající přímo-destilátovou frakcí, přičemž tato směs má hodnotu povrchového napětí na rozhraní fází s destilovou vodou až 17 dyn/cm.

218 876

Авторы: Коккерт Маркус
Хике Вольфганг
Генч Херберт
Баух Иохим
Рожкова Майя Ивановна
Рогов Сергей Павлович
Михайлов Иван Алексеевич

МКИ C10 C12в

СПОСОБ ГИДРОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ БИОЛОГИЧЕСКИ ОБРАБОТАННЫХ НЕФТЯНЫХ ДИСТИЛЛЯТОВ

Изобретение относится к микробиологической и нефтехимической промышленности, и, в частности, к способам гидрокаталитической очистки нефтяных дистилятов, прошедших биологическую обработку, преимущественно керосиновых, дизельных и газойлевых фракций в смеси с прямогенными фракциями одинакового или близкого диапазона выкипания.

Обычно при получении высококачественных моторных топлив керосиновые, дизельные и газойлевые дистиляты сернистых нефтей подвергают гидрокаталитической обработке для снижения содержания серы.

Нефтяные дистилляты после микробиологической обработки содержат продукты метаболизма и поверхностно-активные вещества, которые оказывают отрицательное действие при дальнейшей переработке и применении дистиллята.

Для удаления значительной части этих соединений или превращения их в менее вредные продукты предлагается применять каталитическое гидрирование нефтепродукта. Обычно при гидрокаталитической очистке нефтепродуктов, не подвергавшихся биологической обработке, но содержащих высокомолекулярные и коксообразующие соединения, мешающие нормальному ходу процесса гидроочистки, применяют специальные приемы, позволяющие избежать негативного влияния этих примесей.

По патенту ФРГ ДТ-Р I 118 913 к поступающему на гидроочистку нефтепродукту добавляют углеводородное масло, которое в условиях гидрирования не испаряется, поддерживая в полученной смеси в растворенном состоянии смоло- и коксообразующие вещества и высокомолекулярные соединения, и, таким образом, препятствуя их осаждению. После проведения процесса гидроочистки смесь разделяют на исходные составные части.

Согласно другому патенту ФРГ ДТ-А I 252 346 часть исходного нефтепродукта, остающаяся в жидкой фазе в условиях гидроочистки, обрабатывается отдельно от парообразной.

Недостатком этих способов является необходимость проведения дополнительных операций по разделению смеси нефтепродуктов.

Известен способ очистки микробиологически депарафинизированного нефтепродукта каталитическим гидрированием последнего непосредственно после отделения от биомассы и отработанной водной питательной среды для снижения температуры помутнения и повышения таким образом качества депарафинизированного нефтепродукта /патент ГДР №50520, аналог - патент СССР №188918/.

Согласно известному способу процесс гидрирования проводят на кобальт-молибденовом катализаторе гидроочистки в следующих условиях: температура 100-500°C, давление 10-70 кг/см², объемная скорость подачи сырья 1-10 час⁻¹, объемное соотношение водорода углерод от 0,1:1 до 5:1.

Однако, при проведении по известному способу процесса гидроочистки биологически обработанных нефтяных дистиллятов на стенках реактора гидрирования, на катализаторе и трубопроводах происходит усиленное образование коксовых отложений, вызванное наличием в

биологически отработанных дистиллятах, смоло- и коксообразующих продуктов метаболизма и других высокомолекулярных примесей. Это приводит к забиванию реактора, снижению активности и уменьшению срока работы катализатора, и, как следствие, к необходимости прекращения процесса для устранения отложений и замены катализатора.

Для предотвращения этих явлений применяют ряд известных способов дополнительной очистки биологически обработанных нефтепродуктов от нежелательных примесей перед их гидроочисткой. Известные решения включают различные процессы кислотно-щелочной промывки или дистилляционную перегонку, в результате которых из биологически обработанного нефтяного дистиллята удаляется основная часть поверхностно-активных веществ и продуктов метаболизма, а также минеральные вещества, смолы, асфальтены и другие соединения подобного типа.

Однако, все эти способы связаны с введением дополнительных стадий обработки, увеличением количества оборудования и увеличением затрат.

Целью предлагаемого изобретения является увеличение межрегенерационного периода работы катализатора гидроочистки за счет снижения образования коксовых отложений при проведении гидрокаталитической очистки биологически обработанных нефтяных дистиллятов преимущественно керосино-газойлевых фракций в присутствии обычно применяемых катализаторов гидрирования, содержащих, в частности, молибден, кобальт, никель, при объемном соотношении водородсодержащего газа к дистилляту от 250:1 до 25:1 без проведения предварительной обработки дистиллята перед гидроочисткой.

Поставленная цель достигается тем, что гидрокаталитическую очистку биологически обработанного нефтяного дистиллята проводят после предварительного смешивания его с фракцией прямогонного нефтяного дистиллята подобного или близкого фракционного состава в соотношении, обеспечивающем повышение поверхностного натяжения получаемой смеси на границе раздела фаз дистиллят-вода до величины 17 дин-см, получаемая смесь содержит от 10 до 80% фракции прямогонного дистиллята.

При этом для осуществления поставленной цели используется нефтяной дистиллят, который служил источником углерода для выращивания микроорганизмов, например, дрожжей. После биологической

обработки дистиллят отделяют от биомассы и отработанной культуральной жидкости любым из известных способов. Далее биологически обработанный дистиллят, характеризующийся пониженным значением величины поверхностного натяжения /менее 17 дин/см/, смешивается с прямогонной фракцией в соотношении, выбираемом таким образом чтобы обеспечить повышение поверхностного натяжения смеси до требуемой величины /17 дин/см/.

Получаемая смесь гидрируется в обычных условиях гидроочистки над стандартным катализатором. Преимущественно, режим процесса гидроочистки и соотношение водородсодержащей газ-дистиллят выбирается таким образом, чтобы основная часть исходного биологически обработанного дистиллята находилась в жидкой фазе. Преимущественно используется давление от 30 до 50 ати при объемной скорости подачи сырья от 4 до 8 час⁻¹ и соотношение водородсодержащий газ-дистиллят от 50:1 до 25:1. Степень обессеривания при этом значительно не изменяется и получаемые гидроочищенные рафинаты обладают хорошими эксплуатационными свойствами.

Способ иллюстрируется следующими примерами:

Пример I.

Дизельный дистиллят из ромашкинской нефти подвергали биологической обработке дрожжами рода *Candida* в присутствии поверхностно-активного вещества. Полученный после биологической обработки дистиллят, отделенный от дрожжей и отработанной культуральной жидкости, характеристика качества которого приведена в табл. I /графа I/, смешивали с 20% вес. прямогонной дизельной фракции, характеристика которой приведена в графе 2. Поверхностное натяжение полученной смеси на границе раздела фаз дистиллят-вода составило 18 дин/см.

Гидроочистку полученной смеси проводили в непрерывно действующей камеральной установке при следующих условиях:

катализатор	кобальт-молибденовый для гидроочистки
объем катализатора	100 мл
об.скорость подачи	6 час ⁻¹
соотношение газ-нефтепродукт	150:1 нм ³ /м ³
температура, °C	360°C.

Работа установки в течение 2000 часов происходила без каких-либо помех.

Характеристика рафината дана в графе 3 табл. I. Рафинат обладает хорошими эксплуатационными и моторными качествами.

Пример 2.

Дизельный дистиллят из ромашкинской нефти подвергали биологической обработке с применением дрожжей рода *Candida*. К отделенному от биомассы и отработанной культуральной жидкости, биологически обработанному дистилляту, характеристика которого содержится в таблице 2 /графа I/ добавляли 45% вес. прямогонного дизельного топлива, характеристика которого приведена в графе 2. Поверхностное натяжение на границе раздела фаз смеси дистиллят-дистиллированная вода составило 30 дин/см. Гидроочистку проводили в непрерывно работающей камеральной установке в следующих условиях:

катализатор	кобальт-молибденовый для гидроочистки
объем катализатора	100 мл
об. скорость подачи сырья	6 час ⁻¹
соотношение газ-нефтепродукт	250:1 нм ³ /м ³
температура	360°C
давление	40 кг/см ²

Физико-химическая характеристика рафината приведена в графе 3 табл. 2. Рафинат обладает очень хорошими эксплуатационными свойствами.

Пример 3. /контрольный/

Дизельный дистиллят, полученный путем дистилляции ромашкинской нефти, подвергали биологической обработке с применением дрожжей рода *Candida*.

После отделения от биомассы и отработанной культуральной жидкости биологически отработанный дистиллят имел поверхностное натяжение на границе раздела фаз с дистиллированной водой 16. Этот продукт, характеристика которого приведена в табл. I графа 2, подвергали гидроочистке в непрерывно работающей камеральной установке в следующих условиях:

Катализатор	-	-Co-Mo-катализатор гидроочистки
Объем катализатора	-	100 мл
Об. скорость подачи сырья	-	6 час ⁻¹
Соотношение газ-нефтепродукт	-	200:1 нм ³ /м ³
Температура	-	360°C
Давление	-	40 кг с/см ²

После 600 часов работы установку пришлось остановить из-за отложений и забивки в реакторе. После очистки реактора установка была опять пущена.

После дальнейших 500 часов работы установку опять пришлось остановить из-за отложений и забивки реактора.

Таким образом, предлагаемый способ дает возможность довести время использования применяемых в нефтеперерабатывающей промышленности катализаторов гидрирования до 2000 часов работы без каких-либо изменений в активности катализатора.

Проведение гадрокаталитической очистки биологически обработанного дистиллята предлагаемым способом позволит снизить общую сумму затрат на производство 60 тыс. тн. БВК из нефтяных дистиллятов на 0,5 млн.руб. в год.

Таблица 1

Продукт	биологически обработанный нефть. листил- лят	прямогонный листиллят	рафинат
Цвет/вид	желтоватый мутный	светложелтый прозрачный	желтоватый прозрачный
Вязкость кинематическая при 20°C сст	6,09	5,37	5,58
Содержание серы вес. %	1,1	1,0	0,29
Коксуемость 10% остатка %	0,06	0,05	0,03
Неиспаряемый остаток мг/100г	390	/не опред./	0
Содержание Плав мг/л	245	не обнаруж.	не обнаруж.
Температура помутнения °C	-16	-8	-14
Температура застывания °C	-27	-16	-24
Температура вспышки °C	98	92	66
Фракционный состав выкипает при температуре, °C:			
5 объем %	258	252	252
15 " "	268	261	263
55 " "	299	292	296
85 " "	336	334	340
95 " "	376	364	375

Таблица 2

218 876

Продукт	Биологически обработанный нефт. дистил- лят	Прямогонный дистиллят	рафинат
Цвет/вид	желтоватый мутный	светложелтый прозрачный	светложелтый прозрачный
Вязкость кинематическая при 20°С сст	5,89	5,40	5,50
Содержание серы вес.%	1,1	1,0	0,16
Неиспаряемый остаток мг/100г	290	/не опред./	0
Содержание ПАВ мг/л	менее 25	не обнаруж.	не обнаруж.
Температура помутнения °С	-8	-4	-7
Температура застывания °С	-17	-10	-16
Температура вспышки °С	93	91	47
Фракционный состав выкипает при температуре °С			
5 обьем.%	248	252	241
15 " "	262	260	258
55 " "	300	295	291
85 " "	337	334	330
95 " "	366	363	357

218 876

Формула изобретения

1. Способ гидрокаталитической очистки биологически обработанных нефтяных дистиллятов, преимущественно керосино-газойлевых фракций, в присутствии катализаторов гидрирования, содержащих, в частности, Mo, Co, Ni, при объемном соотношении водородсодержащего газа к дистилляту от 250:1 до 100:1, отличающийся тем, что, с целью увеличения межрегенерационного периода работы катализатора за счет снижения образования коксовых отложений, гидрокаталитическую очистку биологически обработанного нефтяного дистиллята проводят после предварительного смешивания его с фракцией прямогонного дистиллята подобного или близкого фракционного состава в соотношении, обеспечивающем повышение поверхностного натяжения смеси на границе раздела фаз дистиллят-вода до величины 17 дин/см;

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что смесь содержит от 10 до 80% фракции прямогонного дистиллята.

Начальник патентного отдела НХК, Шведт
Начальник ПЛО ВНИИсинтезбелок

В.Бедерке
В.Нибусин

Авторы:

_____ Коккерт М.
_____ Хике В.
_____ Генч Х.
_____ Баух И.
_____ Рожкова М.И.
_____ Рогов С.П.
_____ Михайлов И.А.

Способ гидрокаталитической очистки биологически обработанных нефтяных дистиллятов.

Изобретение относится к способу гидрокаталитической очистки биологически обработанных нефтяных дистиллятов, преимущественно керосина, дизельного топлива и газойля в смеси с прямогонными фракциями одинакового или близкого диапазона выкипания.

Задача изобретения заключается в нахождении способа гидроочистки, при котором нет стадии предварительной обработки исходного сырья перед гидроочисткой, который не вызывает необходимости добавки не выпариваемого в условиях очистки углеводородного масла или отдельной переработки жидкой и паровой в условиях очистки части исходного сырья. Было найдено, что биологически обработанные нефтяные дистилляты также без предварительной обработки без помех могут перерабатываться на обычных установках очистки в смеси с соответствующими прямогонными фракциями, если в качестве исходного сырья для гидроочистки применяются фракции, у которых поверхностное натяжение на границе раздела фаз дистиллят-вода составляет выше 17 дин/см.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob hydrokatalitické rafinace biologicky zpracovaných destilátů, převážně petrolejových frakcí a frakcí plynového oleje, za přítomnosti katalyzátorů hydrogenace, obsahujících zejména Mo, Co, Ni, při objemovém poměru plynu obsahujícího vodík k destilátu 250 : 1 až 100 : 1, vyznačující se tím, že biologicky zpracované ropné destiláty po předběžném míchání s frakcí destilátu z přímé destilace, podobného nebo blízkého frakčního složení v poměru zajišťujícím zvýšení povrchového napětí směsi na hranici fází destilát-voda až do 17 dyn/cm.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že směs obsahuje od 10 až do 80 % frakce destilátu z přímé destilace.

Uznáno vynálezem na základě výsledků expertizy, provedené Úřadem pro vynálezectví a patentnictví, Berlín, DD.