

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

119 598

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 07.02.79 (P. 213250)

Pierwszeństwo: 08.02.78 Niemiecka
Republika Demokratyczna

Zgłoszenie ogłoszono: 19.11.79

Opis patentowy opublikowano: 30.11.1984

Int. Cl.³

C10G 23/00

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: VEB Petrolchemisches Kombinat Schwedt,
Schwedt (Niemiecka Republika Demokratyczna);
WN II Sintesbelok,
Moskwa (Związek Socjalistycznych Republik Radzieckich)

Sposób hydrokatalitycznego oczyszczania obrabianych biologicznie destylatów ropy naftowej

Przedmiotem wynalazku jest sposób hydrokatalitycznego oczyszczania obrabianych biologicznie destylatów ropy naftowej, zwłaszcza nafty, oleju do silników wysokoprężnych i oleju gazowego w mieszaninie z nierozcieńczonymi frakcjami z destylacji prostej o takim samym albo podobnym zakresie temperatur wrzenia.

W celu wytworzenia wysokowartościowych materiałów pędnych do silników zawierające siarkę frakcje destylatów ropy naftowej w zakresie temperatur wrzenia nafty, oleju do silników wysokoprężnych i oleju gazowego wymagają hydrokatalitycznej obróbki dla zmniejszenia zawartości siarki.

Obrabiane biologicznie destylaty ropy naftowej wskutek etapu obróbki biologicznej zawierają oprócz tego produkty przemiany materii i substancje aktywne na granicy faz, które bardzo przeszkadzają przy dalszej obróbce i zastosowaniu. W celu przynajmniej częściowego przekształcenia produktów ubocznych biologicznego odparafinowania w produkty mniej szkodliwe zaproponowano w opisie patentowym Niemieckiej Republiki Demokratycznej nr 50 520 zastosowanie procesu uwodornienia.

Przy zastosowaniu warunków procesu, opisanych dla procesu uwodornienia w opisie patentowym Niemieckiej Republiki Demokratycznej nr 50520, uwodornienie dla biologicznie obrabianego destylatu ropy naftowej nie może być zrealizowane jako proces techniczny, przeprowadzany w sposób ciągły.

Doświadczenie wskazuje, że zastosowanie obrabianych biologicznie destylatów ropy naftowej sprzyja wykształceniu osadów i zakorkowań w reaktorze i w przewodach rurowych na podstawie osadzania i koksovania zawartych w takich destylatach ropy naftowej substancji żywico- i koksotwórczych oraz wyżycząsteczkowych.

Wynikają stąd liczne zakłócenia i przestoje urządzenia i zmniejszenie czasu pracy katalizatora z powodu występujących osadów i zakorkowań.

W celu przezwyciężenia tej wady i tych trudności ujawniono w literaturze patentowej szereg różnych sposobów.

Tak np. przedmiotem kilku opisów wynalazków jest usuwanie składników mineralnych, żywic, asfaltów i innych analogicznych związków z obrabianych biologicznie destylatów ropy naftowej za pomocą różnych cieczy myjących.

Do ekstrakcji substancji aktywnych na granicy faz i produktów przemiany materii z obrabianych biologicznie destylatów ropy naftowej stosuje się kwasy.

Opisano również specjalne procesy destylacji w celu przeróbki obrabianych biologicznie destylatów ropy naftowej do hydrrafinacji.

Znane jest również szczególne ukształtowanie procesu hydrrafinacji.

Tak np. według opisu patentowego Republiki Federalnej Niemiec nr 1 118 913 do materiału wsadowego do hydrrafinacji dodaje się oleje węglowodorowe, które nie odparowują w warunkach hydrrafinacji, aby utrzymywać w roztworze substancje żywico- i koksotwórcze oraz wyżejcząsteczkowe i tym samym przeciwdziałać koksowaniu i osadzaniu wymienionych substancji. Następnie po hydrrafinacji rozkłada się mieszaninę znowu na obydwie jej części.

Z tego samego powodu poddaje się według opisu patentowego Republiki Federalnej Niemiec nr 1 252 346 ciekłą w warunkach hydrrafinacji część materiału wsadowego obróbce oddzielnie od części parowej.

Znane procesy przemycania jak również specjalne procesy destylacji mają jako potrzebne dodatkowo procesy przeróbki obrabianych biologicznie destylatów ropy naftowej w celu zapewnienia niezakłóconego przebiegu przy zastosowaniu w zwykłych urządzeniach do hydrrafinacji tę wadę, że wymagają większych nakładów wyposażenia, energii, obsługi i utrzymania.

Przy zastosowaniu procesów przemycania potrzebne są oprócz tego środki myjące i zdolności wytwórcze do wykorzystania albo zniszczenia zużytych środków myjących.

W szczególnie ukształtowanych, znanych procesach hydrrafinacji jako wadę należy wymienić potrzebną operację rozdzielania.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu hydrrafinacji, który przy zastosowaniu obrabianych biologicznie destylatów ropy naftowej pozwala na maksymalną niezakłóconą eksploatację urządzenia rafinacyjnego.

Stwierdzono, że obrabiane biologicznie destylaty ropy naftowej można również bez zakłóceń poddawać przeróbce bez obróbki wstępnej w zwykłych urządzeniach rafinacyjnych w mieszaninie z odpowiednimi nierozcieńczonymi frakcjami destylacji prostej. Stosuje się przy tym jako materiał wsadowy do hydrrafinacji mieszaniny obrabianego biologicznie destylatu ropy naftowej i odpowiedniej nierozcieńczonej frakcji destylacji prostej, których napięcie powierzchniowe na granicy faz wobec wody destylowanej wynosi powyżej $17 \times 10^{-3} \text{ Nm}^{-1}$. Nastawianie napięcia powierzchniowego na granicy faz przeprowadza się przy tym przez zmianę stosunku obydwóch składników.

Mieszanina nie powinna jednak zawierać mniej niż 10% obrabianego mikrobiologicznie destylatu ropy naftowej, korzystnie stosuje się mieszaninę zawierającą 10–80% nierozcieńczonej frakcji destylacji prostej.

Przy zastosowaniu zwykłych ciśnień roboczych wynoszących 3–5 MPa, z użyciem przyjętych katalizatorów Co–Mo do rafinacji i przy obciążeniu katalizatora 8 v/vh, korzystnie 4–6 v/vh dobiera się stosunek gazu do produktu korzystnie między 250:1 i 100:1.

Rafinaty mają korzystne właściwości techniczne w zastosowaniu i użytkowe jako paliwa silnikowe albo składniki do ich wytwarzania.

Przykłady wykonania. Sposób według wynalazku wyjaśniają następujące przykłady.

Przykład I. Olej do silników wysokoprężnych, wytworzony z ropy naftowej pochodzącej z Romaschkino, poddano obróbce biologicznej z zastosowaniem drożdży rodzaju Candida.

W ciągłym procesie fermentacji i separacji dodano tensydy.

Do oddzielnego, poddanego obróbce biologicznej oleju do silników wysokoprężnych, którego dane jakościowe podano w tablicy I, kolumna 1, dodano 20% wagowych nierozcieńczonego oleju do silników wysokoprężnych z destylacji prostej, którego dane jakościowe zawarte są w kolumnie 2.

Napięcie powierzchniowe na granicy faz mieszaniny wobec wody destylowanej wynosiło $18 \cdot 10^{-3} \text{ Nm}^{-1}$.

Obróbkę hydrrafinacyjną tego materiału wsadowego przeprowadzono w małym urządzeniu technicznym o pracy ciągłej w następujących warunkach: katalizator Co–Mo do rafinacji, objętość katalizatora 100 ml, obciążenie katalizatora 6 v/vh, stosunek gazu do produktu $15:1 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$, temperatura 633 K. Po niezakłóconej pracy urządzenia w ciągu 2000 godzin zakończono hydrrafinację.

Dane jakościowe rafinatu podano w kolumnie 3. Rafinat ma dobre właściwości motoryczne i w zastosowaniu technicznym.

Przykład II. Olej do silników wysokoprężnych, wytworzony z surowego oleju z Romaschkino, poddano obróbce biologicznej z zastosowaniem drożdży gatunku Candida.

Do oddzielnego, poddanego obróbce biologicznej oleju do silników wysokoprężnych, którego dane jakościowe podano w tablicy II, kolumna 1, dodano 45% wagowych nierozcieńczonego oleju do silników wysokoprężnych z destylacji prostej, którego dane jakościowe podane są w kolumnie 2.

Napięcie powierzchniowe na granicy faz mieszaniny wobec wody destylowanej wynosiło $30 \cdot 10^{-3} \text{ Nm}^{-1}$.

Obróbkę hydrrafinacyjną przeprowadzono w małym urządzeniu technicznym o pracy ciągłej w następujących warunkach: katalizator Co—Mo do rafinacji, objętość katalizatora 100 ml, obciążenie katalizatora 6 v/vh, stosunek gazu do produktu $250:1 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$, temperatura 633 K, ciśnienie 4 MPa.

Dane jakościowe rafinatu podano w kolumnie 3 tablicy I. Rafinat ma bardzo dobre właściwości użytkowe.

Tablica I

Produkt	Obrabiany biologicznie destylat ropy naftowej	Olej do silników wy- sokoprężnych z destylacji prostej	Rafinat
Barwa/wygląd	żółtawa, mętny	jasnożółta, klarowny	żółtawa, klarowny
Lepkość w temperaturze 293 K/ $\text{m}^2(\text{s})$	$6,09 \cdot 10^{-6}$	$5,37 \cdot 10^{-6}$	$5,58 \cdot 10^{-6}$
Zawartość siarki (% wagowa)	1,1	1,0	0,29
Próba Conradson'a (%)	0,06	0,05	0,03
Pozostałość po odparowaniu	390	nie oznaczona	0
Zawartość tensydu (mg/litr)	245	nie wykryto	nie wykryto
Początek wydzielania parafiny (K)	257	265	259
Temperatura krzepnięcia (K)	246	257	249
Temperatura zapłonu (K)	371	365	339
Analiza frakcyjna: 5% objętościowych (K)	531	525	525
15% objętościowych (K)	541	534	536
55% objętościowych (K)	572	565	569
85% objętościowych (K)	609	607	613
95% objętościowych (K)	649	637	648

Tablica II

Produkt	Obrabiany biologicznie destylat ropy naftowej	Olej do silników wy- sokoprężnych z destylacji prostej	Rafinat
Barwa/wygląd	żółtawa, mętny	jasnożółta, klarowny	żółtawa, klarowny
Lepkość w temperaturze 293 K (m^2/s)	$5,89 \cdot 10^{-6}$	$5,40 \cdot 10^{-6}$	$5,50 \cdot 10^{-6}$
Zawartość siarki (% wagowe)	1,1	1,0	0,16
Pozostałość po odparowaniu	290	nie oznaczona	0
Zawartość tensydu (mg/litr)	poniżej 25	nie wykryto	nie wykryto
Początek wydzielania parafiny (K)	265	269	266
Temperatura krzepnięcia (K)	256	263	257
Temperatura zapłonu (K)	366	364	320
Analiza frakcyjna: 5% objętościowych (K)	521	525	514
15% objętościowych (K)	535	533	531
55% objętościowych (K)	573	568	564
85% objętościowych (K)	610	607	603
95% objętościowych (K)	639	636	630

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób hydrokatalitycznego oczyszczania obrabianych biologicznie destylatów ropy naftowej, zwłaszcza nafty, oleju do silników wysokoprężnych i oleju gazowego z zastosowaniem katalizatorów hydrorafinacji, które zawierają kobalt, molibden i nikiel, przy stosunku gazu do produktu 250:1 do 100:1, z n a m i e n n y t y m, że obrabiany biologicznie destylat ropy naftowej miesza się z nierozcieńczoną frakcją destylacji prostej o takim samym albo podobnym zakresie temperatur wrzenia tak, aby napięcie powierzchniowe na granicy faz mieszaniny wobec wody destylowanej wynosiło powyżej $17 \cdot 10^{-3} \text{ Nm}^{-1}$.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się mieszaninę zawierającą 10–80% nierozcieńczonej frakcji destylacji prostej.