

236

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 93289

Patent dodatkowy

do patentu _____

Zgłoszono: 28.05.74 (P. 171452)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.05.75

Opis patentowy opublikowano: 30.11.1978

MKP C10g 17/02

Int. Cl². C10G 17/02

Twórcy wynalazku: _____

Uprawniony z patentu : VEB Petrolchemisches Kombinat Schwedt,
Schwedt (Niemiecka Republika Demokratyczna)

Sposób oczyszczania węglowodorów obrobionych mikrobiologicznie lub enzymatycznie

Przedmiotem wynalazku jest sposób oczyszczania węglowodorów, obrobionych mikrobiologicznie lub enzymatycznie.

Podczas stosowania frakcji ropy naftowej jako surowca w procesach mikrobiologicznych lub enzymatycznych, w których tylko część względnie określone składniki tych frakcji są zużywane w procesie, stwierdzono, że w nieużytych częściach składowych tych frakcji gromadzą się swoiste dla tej obróbki, przeszkadzające substancje składowe, niekorzystne zmieniające właściwości tej części frakcji.

Jeśli te nieużyte części frakcji mają być dalej stosowane (np. jako paliwa do silników wysokoprężnych), to te części frakcji muszą być poddawane intensywnemu oczyszczaniu.

Jako swoiste dla obróbki, przeszkadzające substancje składowe występują z reguły substancje powierzchniowo-czynne, produkty przemiany materii, produkty reakcji, mikroorganizmy oraz substancje popiołotwórcze w postaci „wolnych” kationów i anionów nieorganicznych i związków metaloorganicznych, takie jak addukty polietylenotlenkowopolipropylenotlenkowe, mono-, dwu i trójglicerydy, kwasy tłuszczowe i sole kwasów tłuszczowych.

Wiadomo, że oddzielanie nieużytych swoistych dla obróbki substancji składowych osiąga się drogą wprowadzenia tych zanieczyszczonych frakcji ropy naftowej do procesu hydrrafinacji.

Z powodu wysokiej zawartości składników nieorganicznych występuje jednak silne osadzanie popiołu na katalizatorach hydrrafinacji, sprzeczające konieczność regeneracji tych katalizatorów po nadzwyczaj krótkotrwałym okresie eksploatacji. Ponadto zgromadzone w frakcjach ropy naftowej wskutek procesu mikrobiologicznego substancje, np. kwasy organiczne, wywołują objawy korozyjne urządzeń rafinacyjnych. Tym samym frakcje ropy naftowej obrobione mikrobiologicznie lub enzymatycznie nie nadają się bez dodatkowej obróbki w celu oddzielenia składników popiołotwórczych i substancji nagromadzonych we frakcji ropy naftowej wskutek procesu mikrobiologicznego, do zastosowania w wieloprzemysłowych urządzeniach hydrrafinacyjnych.

Innym rozwiązaniem jest oczyszczanie dokonywane na drodze przemylwania kaustycznego lub obróbki za pomocą kwaśnych rozpuszczalników, zwłaszcza kwasem solnym lub siarkowym.

Zgodnie z tym sposobem zadaje się oczyszczane węglowodory wodorotlenkami lub węglanami metali ziem alkalicznych, które są w stanie zhydrolizować substancje powierzchniowo-czynne, miesza się w ciągu dłuższego okresu czasu a następnie rozdziela się warstwy. Za pomocą tego sposobu można usunąć większą część zanieczyszczeń. Tak obrobione węglowodory nie są jednak odpowiednie do dalszego stosowania.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu oczyszczania nieużytych części składowych frakcji ropy naftowej, który polepszałby jakość tych części frakcji w takiej mierze, aby możliwe było dalsze przetwarzanie lub stosowanie tych części frakcji. W tym celu należy rozwiązać zagadnienie takiego ukształtowania sposobu oczyszczania, aby swoiste dla obróbki substancje składowe były usuwane z nieużytych części składowych frakcji ropy naftowej możliwie najdokładniej.

Sposób oczyszczania węglowodorów obrobionych mikrobiologicznie lub enzymatycznie, w którym węglowodory przed przemylwaniem ługiem lub wodą poddaje się traktowaniu za pomocą kwaśnych rozpuszczalników wobec lub bez dodatku pomocniczych współrozpuszczalników, polega według wynalazku na tym, że w celu usunięcia swoistych dla obróbki substancji składowych, zakłócających dalsze stosowanie lub przetwarzanie, węglowodory przed lub po przemylwaniu ługiem względnie wodą poddaje się ekstrakcji cieczą — cieczą za pomocą kwasu fosforowego jako ekstrahenta, przy czym kwas fosforowy obciążony swoistymi dla obróbki substancjami składowymi, zawraca się do procesu mikrobiologicznego lub enzymatycznego, albo poddaje się innej dalszej obróbce lub dalszemu stosowaniu. Tym dalszym stosowaniem może być np. wytwarzanie nawozów fosforowych lub innych związków fosforowych.

Ponieważ za pomocą zaproponowanego rozwiązania usuwa się takie składniki metaliczne, które są wprowadzane z ośrodkiem pożywkowym, mogą tak obrobione węglowodory być bez dalszej obróbki poddawane hydrorafinacji.

Podwyższenie współczynników podziału względem swoistych dla obróbki substancji składowych, decydujące o ich podziale między warstwą węglowodorową a kwasową osiąga się dzięki stosowaniu kwasów mineralnych, zwłaszcza kwasu fosforowego. Ważki efekt sposobu według wynalazku, obejmującego usuwanie swoistych dla obróbki substancji składowych, zakłócających dalsze stosowanie mikrobiologicznie lub enzymatycznie obrobionego węglowodoru, spoczywa zatem w tym, że dzięki stosowaniu kwasów mineralnych, korzystnie kwasu fosforowego, dokładniej i pełniej na drodze ekstrakcji ciecz-ciecz usuwane są swoiste dla obróbki substancje składowe niż w przypadku stosowania wody lub wodnych roztworów alkalicznych. To korzystne stosowanie kwasu fosforowego jest uzasadnione tym, że unika się niepożądanego naruszania lub przemiany węglowodoru a kwas fosforowy, obciążony ekstraktem, można stosować jako źródło fosforu w procesie mikrobiologicznym lub enzymatycznym.

Jako ekstrahent stosuje się wszystkie kwasy mineralne, zarówno w postaci stężonych jak i rozcieńczonych roztworów wodnych.

Przeprowadzone próby z kwasem siarkowym, solnym i fosforowym, o różnych stężeniach wykazują, że za pomocą kwasu fosforowego jako ekstrahenta osiąga się najkorzystniejsze wyniki, co potwierdza tablica 1.

Korzystnie jest do kwasów dodanie rozpuszczalników organicznych jako środków ułatwiających rozpuszczanie. W wyborze kwasu kierujemy się przede wszystkim kryteriami ekonomicznymi. Tym samym w wielu przypadkach korzystne jest stosowanie kwasu fosforowego, ponieważ przy wielu procesach mikrobiologicznych źródłem fosforu jest kwas fosforowy. Otrzymany więc w wyniku procesu ekstrakcji kwas fosforowy dodaje się do procesu mikrobiologicznego jako źródło fosforu.

W większości przypadków konieczne jest zakańczanie ekstrakcji kwaśnej dodatkowym przemylwaniem ługiem i wodą dla przeprowadzenia zubożenia kwasów względnie kwaśnych produktów przemiany lub reakcji. Takie postępowanie jest jednak ogólnie znanym sposobem.

Jako aparaty ekstrakcyjne stosuje się ogólnie stosowane typy ekstraktorów, np. ekstraktory z tarczami obrotowymi, ekstrakty pulsacyjne z kolumnami z wypełnieniem itd.

Ustalenie konkretnych warunków ekstrakcji: temperatury, stosunku środka ekstrahującego i jego stężenia, czasu kontaktu, zasady ekstrakcji, aparatury ekstrakcyjnej itd. zależy każdorazowo od specyfiki procesu mikrobiologicznego lub enzymatycznego i wynikającej z tej specyfiki charakterystyki wsadu węglowodoru, jak oraz od warunków jakościowych stawianych produktowi końcowemu, i jest problemem technicznej i ekonomicznej optymalności w zależności od postawionych zadań.

Wybór stosunku środka ekstrahującego do wsadu frakcji węglowodorowej jest w dużym stopniu zależny od wybranej zasady ekstrakcji i od będącej do dyspozycji aparatury ekstrakcyjnej.

Przeprowadzone próby wykonano w ekstraktorze z obrotowymi tarczami przy temperaturze ekstrakcji 10–90°C.

Stosunek wagowy środka ekstrakcyjnego do frakcji węglowodorowej waha się pomiędzy 1 : 1 i 1 : 300. Przy zastosowaniu 75% kwasu fosforowego jako środka ekstrakcyjnego przy stosunku równym 1 : 200 otrzymano ekstrahowane węglowodory o wystarczającej jakości.

Przy zawracaniu poekstrakcyjnego kwasu fosforowego odzyskuje się dużą część związków powierzchniowo-czynnych, koniecznych przy procesie mikrobiologicznym i w fazie procesu oddzielania frakcji węglowodorów. W ten sposób powstają znaczne ekonomiczne korzyści.

Ponieważ przy wielu procesach mikrobiologicznych kwas fosforowy i fosforany są wprowadzane jako źródło fosforu, powstają w wyniku zawracania poekstrakcyjnego kwasu fosforowego do procesu mikrobiologicznego dalsze korzyści ekonomiczne.

Celowe jest ustalenie takiej ilości zużytego do ekstrakcji kwasu fosforowego, aby w zawracanym kwasie fosforowym zostało pokryte zapotrzebowanie fermentu na fosfor, a więc nie było konieczności dodawania dodatkowych ilości kwasu fosforowego lub fosforanów.

Ekstrakcja za pomocą kwasu fosforowego może łączyć się też z rafinacją za pomocą wodnego roztworu amoniaku. Przy tym w zależności od zawartości kwasu tłuszczowego dodaje się co najmniej równoważną ilość amoniaku, przyczem obie fazy muszą być starannie mieszane. Temperaturę rafinacji utrzymuje się w zakresie 5–50°C, a z powodu wysokiej prężności par amoniaku korzystnie w temperaturze 20°C. Warstwę wodną oddziela się od warstwy rafinowanej a otrzymany tak rafinat od rozpuszczonego amoniaku uwalnia się następnie na drodze przemylwania wodą w temperaturze 5–50°C, korzystnie w temperaturze 20°C lub ogrzewania do temperatury 200°C.

Zawierający amoniak środek rafinacyjny, który jest obciążony ekstrahowanymi kwasami w postaci ich soli i/lub zawierające amoniak popłuczyny rafinatu zawraca się do procesu mikrobiologicznego lub enzymatycznego jako źródła azotu i węgla i/lub w celu regulacji wartości pH. Podane niżej przykłady objaśniają bliżej sposób według wynalazku, nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. 1 litr oleju napędowego surowego (o zakresie temperatur wrzenia 240–360°C), wydzielonego przez wielostopniowe rozdzielanie w temperaturze normalnej, z mieszaniny reakcyjnej otrzymanej przy fermentacji z dodatkiem powierzchniowo-czynnych związków (np. produktu przyłączenia tlenu etylenu do propylenu), zadaje się 500 ml kwaśnego środka ekstrakcyjnego i działa się w czasie 10 minut w 25°C i następnie przemylwa się 1% wodą amoniakalną i w końcu wodą do odczynu obojętnego. Po całkowitym opadnięciu wody oznacza się własności charakterystyczne, zebrane w tablicy 2.

Przykład II. 1 litr surowego oleju napędowego (o zakresie temperatur wrzenia 240–360°C) otrzymanego przez wydzielenie w temperaturze 70–90°C z mieszaniny pofermentacyjnej, zadaje się 1 l kwaśnego roztworu ekstrakcyjnego. Dla polepszenia rozdzielania dodaje się dodatkowo związków powierzchniowo-czynnych (np. produktu przyłączenia tlenu etylenu do propylenu). Wyniki podaje tablica 3.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oczyszczania węglowodorów, obrobionych mikrobiologicznie lub enzymatycznie, w którym węglowodory przed przemylwaniem ługiem lub wodą poddaje się traktowaniu za pomocą kwaśnych rozpuszczalników wobec lub bez dodatku pomocniczych współrozpuszczalników, z n a m i e n n y t y m, że w celu usunięcia swoistych dla obróbki substancji składowych zakłócających dalsze stosowanie lub dalsze przetwarzanie, węglowodory przed lub po przemylwaniu ługiem względnie wodą poddaje się ekstrakcji ciecz-ciecz za pomocą kwasu fosforowego jako ekstrahenta, przy czym kwas fosforowy, obciążony swoistymi dla obróbki substancjami składowymi, zawraca się do procesu mikrobiologicznego lub enzymatycznego, albo poddaje się innej obróbce lub dalszemu stosowaniu.

2. Sposób, według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że kwas fosforowy stosuje się w postaci 2–100% kwasu, korzystnie w postaci 10–80% kwasu.

3. Sposób, według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że ekstrakcję przeprowadza się w temperaturze 10–90°C.

4. Sposób, według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że utrzymuje się wagowy stosunek ekstrahenta do frakcji węglowodorowej w przedziale od 1 : 1 do 1 : 300.

T a b l i c a 1.

Zastosowany węglowódor	Pofermentacyjny surowy olej napędowy (o temperaturze wrzenia w granicach 240–360°C.)				
	25°C	10%	50%	10%	10%
Temperatura	75%	H ₃ PO ₄	H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄
Środek estrahujący	H ₃ PO ₄	H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	HCl
Czas sklarowania	1 minut	7 minut	3 minut	41 minut	53 minut
Sklarowanie po ponownym zmętnieniu po wstrząsaniu z wodą klarownego oleju napędowego	4 minut	11 minut	8 minut	18 minut	17 minut
Suma produktów przemiany i reakcji mg/l	52	110	56	122	108
Liczba kwasowa (mg KOH/100 ml)	3	2	3	3	2

T a b l i c a 2.

Środek ekstrahujący	75%	10%	50%	10%	10%
	H ₃ PO ₄	H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	HCl
Czas sklarowania	8 minut	21 minut	9 minut	14 minut	21 minut
Sklarowanie po ponownym zmętnieniu po wstrząsaniu z wodą klarownego oleju napędowego	7 minut	21 minut	10 minut	13 minut	23 minut
Suma produktów przemiany i reakcji mg/l	73	114	45	112	109
Liczba kwasowa (mg KOH/100 ml)	2,5	3	3	4	3

T a b l i c a 3.

Środek ekstrahujący	75%	10%	50%	10%	10%
	H ₃ PO ₄	H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	HCl
Czas sklarowania	8 minut	14 minut	7 minut	14 minut	8 minut
Sklarowania po ponownym zmętnieniu po wstrząsaniu z wodą klarownego oleju napędowego	7 minut	15 minut	7 minut	12 minut	13 minut
Suma produktów przemiany i reakcji mg/l	51	87	52	93	98
Liczba kwasowa (mg KOH/100 ml)	4	7	3	11	15