



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

199 840

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 19 12 75
(21) PV 8716-75

(32)(31)(33) Právo přednosti od 20 12 74
(WP C 10 g/183 234)
Německá demokratická republika

(51) Int. Cl. C 10 G 31/14

00 gpa

(40) Zveřejněno 30 11 79

(45) Vydáno 01 11 82

(75)

Autor vynálezu KOCKERT MARKUS dr.ing., HIEKE WOLFGANG dr.,
GENTZSCH HERBERT dr.ing., BAUCH JOACHIM dr., SCHWEDT/ODER (NDR)
ROZKOVA MAJJA dr., MICHAJLOV IVAN dr.ing.,
KOZLOVA LIDIJA dr.ing., MOSKVA (SSSR)

(54) Způsob čištění biologicky zpracovaných ropných uhlovodíků

1

Vynález se týká způsobu čištění biologicky zpracovaných ropných uhlovodíků, výhodně petroleje, oleje pro vznětové motory, plynového oleje a ropných produktů, získaných na bázi těchto látek.

Při zpracování ropy se používá hydrorafinace k odstranění sloučenin síry a k hydrogenaci nenasycených uhlovodíků. Při hydrorafinaci biologicky zpracovaných ropných produktů se kromě toho mění látky, které se dostávají do ropných produktů specificky biologickým procesem.

Kromě toho je známo, že při způsobu mikrobiologického deparafinování jsou v ropném produktu obsaženy kromě produktů látkové přeměny mikroorganismů ještě povrchově aktivní látky (tenzidy), jako znečištěny.

V patentovém spise NDR č. 50 520 se navrhuje provádět hydrorafinaci biologicky zpracovaných ropných uhlovodíků přímo po oddělení mikroorganismů. Za obvyklých podmínek hydrorafinace by se snížil obsah síry o bod zákalu.

Při použití obvyklých hydrorafinačních způsobů dochází však po určité době provozu zařízení k tvorbě usazenin v potrubí a v kontaktní hmotě a tím k jejich ucpávání.

Usazeniny vznikají hlavně přítomností produktů tvořících pryskyřice a koks, jakož i výšemolekulárních produktů, jejich uzazováním a karbonisací v rafinačním zařízení.

Podle zkušenosti obsahují biologicky zpracované uhlovodíkové oleje vyšší podíl tako-

výchto rušivých produktů než nezpracované uhlovodíkové oleje téhož původu a téhož destilačního rozmezí, z kterážto příčiny vedou biologicky zpracované produkty při hydrorafinaci rychleji k ucpávání potrubí a zařízení než obdobné, biologicky nezpracované produkty.

Podle patentového spisu Spolkové republiky Německa č. 1 118 913 je u biologicky nezpracovaných uhlovodíkových olejů známo, přidávat k surovině pro hydrorafinaci uhlovodíkové oleje, které se za podmínek hydrorafinace nemění v páry, aby se tak výšemolekulární látky, vytvářející pryskyřice a koks, udržely během hydrorafinace v roztoku a tím se předešlo zkoksovatění a usazování těchto látek.

Podle vykládacího spisu Spolkové republiky Německa č. 1 252 346 je dále známo zpracovávat podíl suroviny, kapalný za podmínek hydrorafinace, odděleně od podílu, který je za těchto podmínek přeměněn v páry.

Bylo též navrženo, provádět jednoduchou destilaci, jak se jí obvykle používá pro frakcionaci surových rop za účelem výroby suroviny pro hydrorafinaci.

Kromě toho jsou známy prací způsoby, kterými se pomocí různých pracích kapalin ropné produkty zbavují nežádoucích směsí.

Tak například k odstranění popelotvorných látek se podle patentového spisu USA č. 3 152 067 navrhuje zpracování vodní parou za tlaku nebo zpracování horkou vodou podle patentového spisu USA č. 2 789 083.

V patentovém spisu USA č. 2 728 714 se doporučuje odstraňování minerálních složek, pryskyřic, asfaltenů a jiných obdobných nečistot praním horkou vodou a povrchově aktivními látkami a v patentovém spisu USA č. 2 778 777 praním 10%ní kyselinou sírovou.

Pro čištění biologicky zpracovaných ropných produktů jsou rovněž známy několikastupňové prací postupy; například praní louhem (francouzský patent č. 1 384 251, patentový spis USA č. 3 259 549, Jihoafrický patentový spis č. 63/5430), praní kyselými činidly nebo kombinace těchto postupů.

Nevýhodou známých hydrorafinačních způsobů je, že při použití biologicky zpracovaných uhlovodíkových olejů vedou usazeniny na katalyzátoru a na stěnách zařízení v krátké době k ucpávání, takže se zařízení musí vyřadit z provozu, aby se usazeniny odstranily a kontaktní katalyzátor vyměnil. Toto vyřazení z provozu ovlivňuje ve značné míře hospodárnost těchto způsobů.

Nevýhodou známých způsobů, při nichž se k výchozí surovině přidávají uhlovodíkové oleje, neměnicích se za reakčních podmínek v páry, jakož i známých způsobů odděleného zpracování kapalného podílu, použité suroviny je, že není možno zabránit tvorbě usazenin na kontaktním katalyzátoru a na stěnách zařízení a potrubí.

Jednoduchou destilací, jak se jí obvykle používá k frakcionaci surových rop, se u biologicky zpracovaných ropných produktů dosáhne použitelných výsledků.

Nevýhodou zpracování ropných produktů, prováděných postupy podle patentových spisů USA č. 2 728 714, 2 778 777, 2 789 083 a 3 152 067 je, že se jimi neodstraní vysokomolekulární produkty, jakož i produkty vytvářející pryskyřice a koks, které působí rušivě při hydrorafinaci, do té míry, aby byla možná bezporuchová hydrorafinace.

Doporučené způsoby čištění biologicky zpracovaných ropných produktů praním umožňují

dosáhnout dokonalého odstranění škodlivých příměsí jen komplikovaným technologickým zařízením, použitím pomocných látek a značného počtu obsluhujících pracovníků.

Účelem vynálezu je nalézt způsob, který při použití biologicky zpracovaných uhlovodíkových olejů, výhodně petroleje, oleje pro vznětové motory, plynového oleje a ropných produktů, získaných na jejich bázi, zaručuje dlouhou nepřerušenou dobu provozu běžných hydrorafinačních zařízení.

Podnětem vynálezu byl úkol zabránit tvorbě usazenin na katalyzátoru a na stěnách reaktoru hydrorafinačního zařízení, aby se zamezilo ucpávání reaktoru a poruchám jeho chodu.

Způsob čištění biologicky zpracovaných uhlovodíků, výhodně petroleje, oleje pro vznětové motory, plynového oleje a jiných ropných produktů je podle vynálezu vyřešen tak, že se biologicky odparafinovaný ropný produkt zahřívá po dobu 1 až 10 hodin při teplotě v rozmezí 250 až 370 °C, načež se rozdělí v lehkou frakci, odcházející z hlavy kolony, která představuje 70 až 97,5% podíl produktů a v těžkou frakci, část těžké frakce se znovu zahřeje a vrací se buď odděleně nebo spolu s čerstvým deparafinovaným ropným produktem znovu do destilace.

Při uvedené teplotě se látky, vytvářející pryskyřice a koks, sdružují ve větší shluky (polymerace nebo kondenzace), čímž vznikají produkty, které se nepřeměňují v páry. Ropný produkt zahřátý tímto způsobem se vede do dolní části destilační kolony, v níž se oddělí podíly v parách, které se odvádějí do hydrorafinace. Část těžké frakce, obohacená pryskyřicemi a organokovovými sloučeninami se znovu zahřeje a odděleně nebo společně s čerstvou surovinou se znovu vede do destilační kolony.

Požadované teploty a střední doby setrvání ropného produktu na této teplotě, jakož i požadovaného stupně přeměny a páry se dosáhne regulací poměru množství čerstvého deparafinovaného ropného produktu ke množství recirkulovaného zahřátého těžkého produktu.

Charakteristické kombinace tepelného zpracování a destilace biologicky zpracovaného ropného produktu jsou uvedeny v tabulce 1.

Volba teploty zahřívání v rozmezí 250 až 370 °C a střední doby setrvání v rozmezí 1 až 10 hodin je závislá na druhu a množství látek tvořících pryskyřice a koks a organokovových sloučenin, jakož i na destilačním rozmezí uhlovodíkového produktu, určeného k rafinaci.

Aby se zabránilo rozkladu použitých ropných produktů, je možno kombinaci tepelného zpracování a destilace provádět i za sníženého tlaku.

Lehká frakce takto kombinovaným tepelným a destilačním postupem předem zpracované suroviny je prakticky prosta látek vytvářejících pryskyřice a koks a má ve srovnání se surovinou podstatně nižší obsah popele, nižší obsah zbytku přeměnitelného v páry (skutečně pryskyřice) a nižší sklon k tvorbě koksu.

Produkty, tímto způsobem předem zpracované postupem podle vynálezu, je možno zpracovávat bez rušivých vlivů v obvyklých hydrorafinačních zařízeních.

Při zpracování biologicky zpracovaných uhlovodíkových olejů nebo takových uhlovodíkových olejů, které mají značný obsah organických kyselin, s výhodou mastných kyselin, je možno účinek způsobu podle vynálezu zlepšit tím, že se surovina před kombinovaným tepel-

199 840

ným a destilačním zpracováním podrobí praní vodným roztokem ěpavku.

Kromě toho je zvláště výhodné, když se způsob podle vynálezu provádí bezprostředně po biologickém zpracování, čímž není třeba sterilizace biologicky zpracovaného ropného produktu.

Způsob podle vynálezu je blíže osvětlen dále uvedenými příklady:

Příklad 1

Frakce destilátu oleje pro naftové motory, jejíž jakostní ukazatele jsou uvedeny v tabulce 1 (slopec 1) se podrobí mikrobiologickému odparafinování za použití kvasinek druhu *Candia* nepřetržitým fermentačním postupem. Oddělení odparafinovaného oleje se provede separací za přidání tenzidů.

Jakostní ukazatele odparafinovaného oleje jsou uvedeny v tabulce 1, sloupec 2.

Odparafinovaný produkt se přečistí v poloprovozním zařízení způsobem podle vynálezu. Parametry kombinovaného tepelného a destilačního zpracování jsou tyto:

vstupní teplota	350 °C
střední doba setrvání při tepelném zpracování	8 hodin
odehnání lehké frakce	90 %

Kvalitní ukazatele lehké frakce jsou uvedeny v tabulce 1 (sloupec 3).

Jak je z tabulky zřejmé, dosáhne se zpracováním způsobem podle vynálezu snížení obsahu pryskyřic (stanoveno chromatograficky) z 0,27 % v odparafinovaném ropném produktu na 0,04 % v lehké frakci. Obsah popele se sníží z 9 na 4 ppm.

Při stanovení obsahu chromatografických pryskyřic jsou v tomto obsahu zahrnuty také výšemolekulární organické kyseliny. Úbytek obsahu chromatografických pryskyřic případným vypráním amoniakem se tedy vykládá tak, že se ěpavkovou vodou takové kyseliny a také jiné polární látky z biologicky zpracovaných ropných frakcí vymyjí.

Lehká frakce, získaná z odparafinovaného ropného produktu, se potom podrobí hydrorafinaci v poloprovozním zařízení za běžných podmínek při použití Co-Mo-katalyzátoru, čímž se dosáhne nepřetržitého, bezporuchového provozu zařízení po dobu 2000 hodin. Čištění probíhá bez jakýchkoliv poruch a bez snížení aktivity katalyzátoru.

Tabulka 1

Jakostní ukazatele ropného produktu	surovina (ropný produkt)	odparafinovaný ropný produkt	
		před zpra- cováním	po zpracování způsobem podle vynálezu
1. hustota g/ml	0,848	0,850	0,845
2. obsah síry hmot. %	1,07	1,19	1,00
3. bod BPA, °C	+5	-1	-16
4. bod tuhnutí, °C	-3	-12	-23
5. popel HCl, ppm	5	9	4

6. chrom. pryskyřice hmot. %	0,08	0,27	0,04
7. destilační analýza, °C			
5 obj. % (°C)	245	249	237
8. 15 "	258	260	252
9. 45 "	282	282	270
10. 55 "	291	291	277
11. 85 "	326	325	301
12. 95 "	350	351	315

Pro srovnání se za stejných podmínek provede v poloprovozním zařízení hydrraфинace produktu, který se předtím nepodrobí kombinovanému tepelně destilačnímu zpracování.

Po provozní době trvání 600 hodin je nutné, zařízení odstavit vzhledem k tvorbě usazenin v kontaktní části zařízení a pro ucpávání reaktoru. Reaktor se vyčistí, katalyzátor se vymění a zařízení se znovu uvede do provozu. Po 500 hodinách provozu se zařízení znovu musí odstavit pro ucpávání reaktoru.

Příklad 2

Mikrobiologicky odparafinovaná frakce destilátu oleje pro naftové motory, vyznačující se jakostními ukazateli uvedenými v tabulce 2 (sloupec 1), která se získá obdobně, jak popsáno v příkladu 1, se promyje 24%ním vodným roztokem čpavku. Jakostní ukazatele promytého produktu jsou uvedeny ve sloupci 2 tabulky 2. Praním dojde ke značné změně jen u čísla kyselosti - sníží se z hodnoty 11,8 mg KOH/100ml u odparafinovaného ropného produktu na 2,2 mg KOH/100ml v promytém ropném produktu. Promytý odparafinovaný ropný produkt se pak přečistí způsobem podle vynálezu v poloprovozním zařízení. Parametry kombinovaného tepelně-destilačního zpracování jsou stejné jako v příkladu 1.

Tabulka 2

Jakostní ukazatele produktu	odparafinovaný ropný produkt		
	výchozí surovina	promytý čpavkovou vodou	po zpracování způsobem podle vynálezu
1. hustota při 20 °C, g/ml	0,850	0,851	0,846
2. obsah síry hmot. %	1,19	1,15	1,00
3. bod BPA, °C	-1	± 0	-18
4. bod tuhnutí, °C	-12	-12	-24
5. obsah popele HCl, ppm	9	10	2
6. číslo kyselosti mg KOH/100 ml	11,8	2,2	3,4
7. chrom. pryskyřice hmot. %	0,27	0,15	0,04

199 840

8. destilační analýza, °C					
	5 obj.%(°C)		235	234	240
9.	15	"	249	250	255
10.	45	"	280	279	280
11.	55	"	287	287	285
12.	85	"	325	322	303
13	95	"	345	345	314

jakostní ukazatele lehké frakce jsou uvedeny ve sloupci 3 tabulky 2.

Jak je z tabulky zřejmé, snižuje se obsah chromatograficky stanovených pryskyřic při uvedeném zpracování z 0,15 % ve výchozím produktu na 0,04 % v lehké fázi, obsah popele pak z 10 na 2 ppm. Následné hydrorafinace v poloprovozním zařízení za obvyklých podmínek při použití Co-Mo-katalyzátoru probíhá po 2000 hodin bez poruchy a bez snížení aktivity katalyzátoru.

Použití navrhovaného způsobu čištění mikrobiologicky odparafinovaných ropných produktů zaručuje oproti stávajícím způsobům tyto výhody:

- a) možnost provádění hydrorafinace bez snížení aktivity katalyzátoru a bez poruch během hydrorafinace, což umožňuje dlouhodobý provoz hydrorafinačního zařízení v trvání více než 2000 hodin;
- b) zvýšení jakosti biologicky zpracovaných ropných produktů snížením obsahu sloučenin, vytvářejících pryskyřice a koks, ale i organokovových příměsí.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob čištění biologicky zpracovaných uhlovodíků, výhodně petroleje, oleje pro vznětové motory, plynového oleje a jiných ropných produktů, vyznačený tím, že se biologicky odparafinovaný ropný produkt zahřívá po dobu 1 až 10 hodin při teplotě v rozmezí 250 až 370 °C, načež se rozdělí v lehkou frakci, odcházející z hlavy kolony, která představuje 70 až 97,5 % podíl produktů a v těžkou frakci, část těžké frakce se znovu zahřeje a vrací se buď odděleně nebo spolu s čerstvým deparafinovaným ropným produktem znovu do destilace.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se požadované teploty a střední doby setrvání ropného produktu na této teplotě, jakož i požadovaného stupně přeměny v páry dosáhne regulací poměru množství čerstvého deparafinovaného ropného produktu ke množství recirkulovaného zahřátého těžkého produktu.

3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačený tím, že se před kombinovaným tepelně-destilačním zpracováním provádí praní vodným roztokem špavku o koncentraci 2 až 20 % hmotnostních.

4. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se lehká frakce podrobí katalytické hydrogenační rafinaci.