

МЕТОД ЗА НАМАЛЯВАНЕ НА СЕРНИТЕ СЪЕДИНЕНИЯ И БЕНЗЕН В БЕНЗИНОВИ ФРАКЦИИ

И. Лазаров, П. Петков, Й. Ташева, Сл. Иванов

METHOD FOR REDUCING OF SULFUR COMPOUNDS AND BENZENE IN GASOLINE FRACTIONS

I. Lazarov, P. Petkov, Y. Tasheva and Sl. Ivanov

ABSTRACT

The contemporary requirements for environment protection imply devotion of much effort for reduction of the contents of sulfur compounds and arene hydrocarbons in modern fuels.

The present paper studies the possibility for reduction of the sulfur compounds and benzene contents in gasoline fuels by extractive desulfurization.

The use of this modern method for purification of gasoline fractions from sulfur compounds and benzene was found to give ecologically acceptable fuels.

Key words: extraction, benzene, sulfur and gasoline fractions

ВЪВЕДЕНИЕ

За настоящия момент бензина, дизеловото гориво и мазута представляват до 80 % от общия обем на продуктите на нефтопреработването. Нарастващият мащаб на тяхното потребление налага все по-строги изисквания към съдържанието на сяра в моторните горива. Така например от 01.01.2005 година в САЩ и страните от Европейския съюз влязоха в действие нови нормативи за съдържанието на сяра в горивото за автомобили – 30 ppm в САЩ, 50 ppm в страните от Европейския съюз (за сравнение през 2000 година нормите са били – 350 ppm за дизеловото гориво и 150 ppm за бензина), а в Германия от 01.01.2001 година действа закон, забраняващ използването на моторно гориво със съдържание на сяра повече от 10 ppm [1].

В съответствие с европейската спецификация Евро-3, действаща от 2001 г., сумарното съдържание на аренови въглеводороди в автомобилния бензин трябва да бъде не повече от 42 % (об.), в това число съдържание на бензен – не повече от 1 %

(об.). Програма Евро – 4, която влезе в сила в началото на 2005 година регламентира съдържанието на аренови въглеводороди в бензина до 30 % (об.) [2].

Още по – строги са изискванията към този показател в САЩ – не повече от 25 % (об.), а в Калифорния – 22 % (об.), в това число съдържание на бензен – съответно не повече от 1 % и 0,8 % (об.) [3]. Неизпълнението на тези ограничения води до интензивно нагарообразуване в двигателите и повишено количество на изгорели газове с неизгорели токсични аренови въглеводороди, особено на канцерогенен бензен.

Сярата се съдържа в нефта във вид на меркаптани, сулфиди, дисулфиди, тиофени и техни бензпроизводни. Трябва да се отбележи, че във висококипящите фракции на нефта се съдържа повече сяра, отколкото в нискокипящите. В нискокипящите фракции на нефта се съдържат алифатни меркаптани, сулфиди и дисулфиди, които лесно се отделят чрез хидродесулфуризация или екстракция [2].

Съществува мнение [3], според което да се достигне съдържание на сяра в

нефтопродуктите до 50 ppm с помощта на методите на хидродесулфуризирането е възможно, но е икономически неизгодно. Според други автори използването по-добри катализатори, апаратура и чрез оптимизиране на режима на работа може да се намалят разходите на хидродесулфуризацията и да се получи моторно гориво удовлетворяващо строгите изисквания на стандартите [4].

Дълбоката десулфуризация на горивата чрез хидроочистване изисква много тежки условия (350-450 °C, 300 MPa), при които протичат нежелателни реакции: под влияние на високото налягане олефините се насищат и октановото число намалява, а с повишаване на температурата се усилва процеса на коксообразуване вследствие на което катализатора се дезактивира.

Екстракционната десулфуризация с ацетон, етанол, полиетиленгликол и други разтворители позволява да се понижи съдържанието на сяра в нефтопродуктите от 50-90 % (в зависимост от екстракционните цикли) [5]. За повишаване на ефективността на процеса сяроорганичните съединения на нефта се окисляват до сулфони за повишаване на полярността на молекулите, а следователно и разтворимостта на полярните разтворители. Това направление е получило името „окислителна десулфуризация” или „конверсионно-екстракционна десулфуризация” [6].

Известно е, че 95 % от сярата попада в стоковия бензин от бензиновите фракции от каталитичен крекинг. Затова и основното внимание е съсредоточено за почистване именно на този технологичен поток. За решаване на дадения проблем се използват технологии, основани на процесите на хидриране и адсорбция, като се наблюдава стремеж за избор на оптимален вариант за всяко едно предприятие. Фирмата „GTC Technology Corporation” прилага един по-икономичен подход при намаляване съдържанието на сяра в моторните горива до ниво, отговарящо на новите изисквания. Предлаганата технология обезпечава намаляване на съдържанието на сяра в продуктите от каталитичен крекинг без да се налага хидроочистване на бензиновата фракция. Тази технология се явява свързващо звено между процесите на преработване на нефта и нефтохимията, тъй като обезпечава

също така получаването на по-чисти и по-ценни аренови въглеводороди (бензен, толуен, ксилени), облекчава отделянето на леките олефини, такива като етилен, пропилен и бутилен от бензина от каталитичен крекинг. Отделянето на сярата и ареновите въглеводороди от неареновите въглеводороди се реализира в патентован процес на екстрактивна дестилация. Отделения от основния поток концентрат с високо съдържание на сяра и арени се преработва на стандартна инсталация за хидрообезсерване, където от него се отделят серните съединения. Предимствата на тази технология е, че отделянето на серните съединения се отличава с висока селективност, високооктановите олефини остават в очистваната суровина, на хидроочистване попадат само серните съединения и ареновите въглеводороди. В резултат на използването на тази технология октановото число на бензина не се понижава, инсталациите се отличават с малки размери и по-проста експлоатация [7].

В нашите предишни изследвания ние доказахме приложимостта на екстракционната технология за обезсерване на дизелово гориво, произведено в „Лукойл-Нефтохим” АД – гр.Бургас [8, 9, 10].

Въз основа на [11, 12, 13] беше съставен математичен модел за оптимизиране на процеса на екстракция на среднодестилатните нефтени фракции с разтворител N-метилпирилодон.

Целта на настоящата статия е прилагане на процеса на екстракция за намаляване на концентрацията на серни съединения и бензен в бензинови фракции.

МЕТОДИ НА ИЗСЛЕДВАНЕ

За намаляване на серните съединения и бензена в бензинови фракции ние приложихме процеса на екстракция с полярни разтворители.

Като суровини бяха използвани бензинови фракции, производство на „Българска петролна рафинерия” ЕООД – гр. София. Физикохимичните им показатели са представени в таблици 1 и 2.

С цел намаляване на серните съединения и бензена чрез екстракция бяха подбрани следните разтворители: N-метилпиролидон, фурфурал и диетиленгликол. Подборът на разтворителите беше извършен на база литературни данни, физични свойства и промишлено приложение на последните.

Екстракцията се проведе по методика описана в [10]. Трябва да се отбележи, че времетраенето на отделните процеси на екстракция на различните суровини с така подбраните полярни разтворители беше 15 минути. Съотношението бензинова фракция селективен разтворител = 1:1. Температурата на отделните опити се поддържаха постоянна величина – 25 °С.

При смесване на отделните суровини с разтворител N-метилпиролидон се получава синьо оцветяване, което постепенно избледнява до края на реакцията. Получава се хомогенна смес, която бързо се разслюва при добавяне на вода.

Таблица 1. Физикохимични показатели на бензинова фракция НГ

Показатели	Стойност
Октаново число	
по изследователски метод	75,6
по моторен метод	74,4
Фракционен състав	
Температура на 50 %, °С	100
Температура на 90 %, °С	142
Кислород, % (об.)	0,19
Ксилен, %	8,8
Толуен, %	2,1
Бензен, %	1,11
Съдържание на сяра, ppm	110
Олефини, %	4,5
Парафини, %	75,3
Арени, %	20,2

Таблица 2. Физикохимични показатели на бензинова фракция БАС

Показатели	Стойност
Октаново число	
по изследователски метод	75,1
по моторен метод	74,6
Фракционен състав	
Температура на 50 %, °С	91
Температура на 90 %, °С	127
Кислород, % (об.)	0,18
Ксилен, %	6,3
Толуен, %	3,3
Бензен, %	1,03
Съдържание на сяра, ppm	70
Олефини, %	4,0
Парафини, %	79,9
Арени, %	16,1

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

В таблици 3 и 4 са представени физикохимичните показатели на двете суровини след обработване на последните с диетиленгликол /ДЕГ/.

Таблица 3. Физикохимични показатели на бензинова фракция НГ след обработване с ДЕГ

Показатели	Стойност
Октаново число	
по изследователски метод	75,7
по моторен метод	75,0
Фракционен състав	
Температура на 50 %, °С	95
Температура на 90 %, °С	134
Кислород, % (об.)	0,44
Ксилен, %	8,2
Толуен, %	2,0
Бензен, %	0,08
Съдържание на сяра, ppm	32,9
Олефини, %	8,1

Парафини, %	73,8
Арени, %	18,1

Таблица 4. Физикохимични показатели на бензинова фракция БАС след обработване с ДЕГ

Показатели	Стойност
Октаново число	
по изследователски метод	74,9
по моторен метод	74,1
Фракционен състав	
Температура на 50 %, °C	77
Температура на 90 %, °C	111
Кислород, % (об.)	0,31
Ксилен, %	5,0
Толуен, %	1,6
Бензен, %	0,21
Съдържание на сяра, ppm	37,2
Олефини, %	5,5
Парафини, %	84,6
Арени, %	9,9

В таблици 5 и 6 са отразени резултатите получени след обработване на бензинова фракция НГ и бензинова фракция БАС със селективен разтворител N-метилпирилодон.

Таблица 5. Физикохимични показатели на бензинова фракция НГ след обработване с разтворител N-метилпирилодон

Показатели	Стойност
Октаново число	
по изследователски метод	79,4
по моторен метод	78,5
Фракционен състав	
Температура на 50 %, °C	71
Температура на 90 %, °C	90
Кислород, % (об.)	2,09
Ксилен, %	6,3
Толуен, %	1,6

Бензен, %	0,09
Съдържание на сяра, ppm	24
Олефини, %	18,7
Парафини, %	70,0
Арени, %	11,3

Таблица 6. Физикохимични показатели на бензинова фракция БАС след обработване с разтворител N-метилпирилодон

Показатели	Стойност
Октаново число	
по изследователски метод	79,8
по моторен метод	78,6
Фракционен състав	
Температура на 50 %, °C	62
Температура на 90 %, °C	80
Кислород, % (об.)	1,93
Ксилен, %	3,4
Толуен, %	1,8
Бензен, %	0,86
Съдържание на сяра, ppm	25,8
Олефини, %	22,4
Парафини, %	69,5
Арени, %	8,1

В таблици 7 и 8 са представени физикохимичните показатели на бензинова фракция НГ и бензинова фракция БАС след обработване с полярен разтворител фурфурал

Таблица 7. Физикохимични показатели на бензинова фракция НГ след обработване с разтворител фурфурал

Показатели	Стойност
Октаново число	
по изследователски метод	77,3
по моторен метод	77,1
Фракционен състав	
Температура на 50 %, °C	86
Температура на 90 %, °C	118

Кислород, % (об.)	0,31
Ксилен, %	5,0
Толуен, %	1,6
Бензен, %	0,08
Съдържание на сярата, ppm	32,8
Олефини, %	5,5
Парафини, %	84,6
Арени, %	9,9

Таблица 8. Физикохимични показатели на бензинова фракция БАС след обработване с разтворител фурфурал

Показатели	Стойност
Октаново число	
по изследователски метод	77,4
по моторен метод	76,3
Фракционен състав	
Температура на 50 %, °C	70
Температура на 90 %, °C	92
Кислород, % (об.)	1,93
Ксилен, %	4,3
Толуен, %	2,6
Бензен, %	0,45
Съдържание на сярата, ppm	25,8
Олефини, %	10,8
Парафини, %	80,3
Арени, %	8,9

От така представените резултати се вижда, че при третиране на бензиновите фракции и с трите селективни разтворителя съдържанието на сярата и бензен намалява и се получават бензинови компоненти отговарящи на изискванията на Европейският съюз, по отношение на процентното съдържание на последните. Освен това при екстракцията на суровините с така подбраните разтворители се повишава октановото число на последните, променя се фракционния състав, както и техния групов въглеродороден състав, на което може би се дължи увеличаването на октановото число.

Представените данни показват, че при екстракцията на бензиновите фракции със селективните разтворители диетиленгликол, N-метилпирилодон и фурфурал, освен съдържанието на бензен намалява и съдържанието на ксилен и толуен, както и общото съдържание на аренови въглеводороди.

От използваните от нас селективни разтворители като най-селективен можем да посочим N-метилпирилодона, следван от фурфурала и най-малко селективен е диетиленгликола.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гайле А.А., Г.Д. Залищевский, Н.Н. Гафур и др., *Химия и технология топлив и масел*, **4** (2004) 11.
2. Юхнев В., В. Зянин, Ю. Морошкин, *Нефть России*, **10** (2000) 26.
3. Вишпер А.Б., М.В. Ермолаев, *Нефтепереработка и нефтехимия*, **6** (1999) 50.
4. Емельянов В.Е., С.Р. Лебедев, *Мир нефтепродуктов*, **3** (2000) 1.
5. Ranke U., F. Ennenbach, *Petrotech.*, **23**, 5 (2000) 416.
6. Гайле А.А., В.Е. Сомов, А.А. Зуйков и др., *Нефтепереработка и нефтехимия*, **5** (2000) 30.
7. Джентри Дж., Т. Ханмамедов, Р. Уитчерли, *Химия и технология топлив и масел*, **2** (2002) 11.
8. Ташева Й., П. Петков, Сл. Иванов, *Годишник на Университет "Проф. д-р Ас.Златаров"*, **32** (2003) 156.
9. Ташева Й., П. Петков, Сл. Иванов, *Годишник на Университет "Проф. д-р Ас.Златаров"*, **32,1** (2003) 160.
10. Tasheva J., P. Petkov, Sl. Ivanov, *Oxid. Commun.*, **27**, 1, (2004) 48.
11. Petkov P., D. Jordanov, and T. Palichev, *Compt. rend. Del'Academie Bulg. Des Sciences*, **54**, 7 (2001).
12. Palichev T. and D. Jordanov, *Compt. rend. Del'Academie Bulg. Des Sciences*, **54**, 7 (2001).
13. Petkov P., D. Jordanov and T. Palichev, *J. of Environ. Protection and Ecology*, **2**, 2 (2001) 267.

Постъпила за печат на 15. 09. 2006 г.

