Влияние на параметрите на екстракционния процес на бензинова фракция върху коефициентите на избирателност и групова избирателност

Антон Паличев, Йорданка Ташева, Петко Петков

Influence of parameters of extraction process of gasoline fraction under selectivity coefficients and total selectivity coefficients: *Recent developments in environmental legislation are inexorably moving us to a world of zero-sulphur, i.e., in this respect spectroscopically pure motor fuels. For the time being "zero-sulphur" means < 10 ppm S, but it is not excluded that the upper limit will in time come down even further. In the wake of this legislation, especially in the case of gasoline desulphurization, quite number of novel process opinion have been created, or revived, both catalytic and non-catalytic ones, some of which have indeed been successfully commercialized.*

Key words: *extraction, gasoline fuels, purifying, sulphur*

ВЪВЕДЕНИЕ

За да се удовлетворят екологичните изисквания за производство на съвременни транспортни горива по отношение на съдържанието им на сяра са създадени редица алтернативни десулфуризационни процеси, основаващи се както на адсорбция, окисление и други химични методи, така и на „обикновени" физични разделящи методи.

Фирмата Exxon Mobile е разработила метод н.р SCANfining. При този процес сярата се намалява до под 10 ppm при минимална загуба на октаново число. Консумацията на водород е ниска, използва се конвенционално оборудване /напр. полурегенеративен реформинг/ и се работи при налягане, по-ниско от това на конвенционалните инсталации за хидроочистване. Използва се лицензиран катализатор на "Албемарле".

Предлагат се два варианта - SCANfining I за умерени до ниски нива на сярата и SCANfining II за много висока степен на обезсерване (за високосернисти суровини или много ниска сяра в продукта) при минимизиране на загубите на октанови единици. Суровина за тези процеси може да бъде както целият бензин, така и отделни фракции от него. При обработка на по-тясна фракция предимствата са в по-малка загуба на октанови единици, по-малка консумация на водород и по-малки капитални вложения.

Създадена е технология – OCTGAIN, при която бензинът се третира с водород в присъствие на хидрообезсерващи катализатори за отстраняване на цялата сяра, като същевременно се насищат и алкените. На втория етап върху зеолитсъдържащ катализатор в същия реактор нискооктановите компоненти се конвертират до газове. Добивът на C_5+ е от 80 до 97 % и зависи от суровината. Процесът използва конвенционално оборудване при налягане 40 bar. Съчетава се с предварително отделяне на леката част, за да се избегне увеличена консумация на водород.

OCTGAIN е идеален, когато изискванията на рафинерията са за ниско съдържание на сяра и алкени или където цената на LPG /light propane gas - течен газ пропан/ е висока. Има по-голяма консумация на водород от SCANfining.

Фирмата IFP е разработила процес н.р PRIME G. Процесът е развит за десулфуриране на тежки до средни бензинови фракции от вторичен произход с минимално понижение на октаново число и висок добив на бензин. Може да бъде осъществен чрез реконструкция и модернизация на съществуващи инсталации за хидроочистка и реформинг и осигурява промишлено доказана голяма продължителност на циклите на катализатора (над 3 г.). Във връзка с перспективата да се обезсерва целият бензин от каталитичен крекинг процесът PRIM G е усъвършенстван за преработване на силно ненаситени суровини и е наречен PRIM G+. Процесът използва реактори с неподвижен слой катализатор, който

представлява двуслойна бифункционална система, и традиционно оборудване за разделяне на фракциите, при което се постига 98 % обезсерване на целия бензин при запазване на максимално ОЧ и добив на течен продукт близо 100 %.

Крекинг-бензинът се хидрира селективно за отстраняване на диалкените в течна фаза в отделен реактор. Продуктът с или без леката част от бензина постъпва в основната секция PRIM G+, където протича дълбокото хидрообезсерване и отстраняване на меркаптаните. Насищането на алкените е ограничено. Съдържанието на сяра в продукта се понижава до нива, необходими за получаване на стокови бензини със сяра под 30 ppm.

Предлага се и вариант за увеличаване на октановото число на стоковия бензин и намаляване на сярата чрез преработка на тежката част от бензина в PRIM G+, а средната - на инсталация за реформинг след хидроочистване. Продуктите се смесват с леката част от бензина.

Фирмата GTC Technology Corporation предлага като алтернативен процес за получаване на стоков бензин, отговарящ на съвременните екологични изисквания, технология н.р. GT-DeSulf. Процесът е разработен за обезсерване на крекинг-бензина без загуба на октаново число и за сметка на понижаване на консумацията на водород чрез използване на разработен от фирмата специален разтворител в система за екстракционна дестилация. При процеса на екстракция се отстраняват както серните съединения, така и ареновите въглеводороди [1-4].

В процеса на екстракция разтворителят разтваря съединенията на сярата и ареновите компоненти от бензина и ги изнася от долната част на колоната за екстрактивна дестилация, а алкените и неареновите въглеводороди /рафинат/ се отделят от върха. Рафинатът се използва за производство на стокови бензини. Отработеният разтворител постъпва в колона за регенерация, от върха на която се отделя продукт, който след подлагане на конвенционална ХО се използва или като нискосернист бензин, или се преработва за извличане на ареновите съединения [5].

МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ

С цел получаване на стоков бензинов компонент, отговарящ на съвременните екологични изисквания беше използвана бензинова фракция, производство на „Българска Петролна Рафинерия" –ЕООД – гр. София. Физикохимичните показатели на използваната отнас суровина е представена в [6].

За отстраняване на нежеланите компоненти – сяра и арени, бензиновата фракция беше подложена на алтернативен процес на очистване – екстракция със селективни разтворители. Методиката на процеса е описана в [7].

Като полярен разтворител беше използвано химически чисто вещество – фурфурал, закупен от фирмата „Sharlau" – Испания.

След обработването на суровината беше определено съдържанието на сяра в рафинатите /целевия продукт/ съгласно БДС EN ISO 20846:2010.

Резултатите от полученото изменение за съдържание на сяра са представени в таблици 1.

За установяване влиянието на отделните параметри на процеса на екстракция – температура, време на контакт и количество разтворител, както върху ефективността на процеса, така и относно ефективността на използваният от нас полярен разтворител бяха изчислени коефициентите на избирателност и коефициентите на групова избирателност на отделните системи: бензинова фракция – фурфурал. Коефициетите на избирателност и групова избирателност бяха изчислени по формули, представени в [6]. Резултатите са представени в табл от 2.

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

След екстракционно очистване на използваната от нас бензинова фракция и измерване на съдържанието на сяра в целевите продукти се установи, че

изменението на съдържанието на сяра е значително, при използване на съотношение суровина: разтворител = 1:2. В таблица 1 са представени резултати от изменение на съдържанието на сяра при екстракция на бензиновата фракция с фурфурал.

Таблица 1

Изменение на съдържание на сяра и бензен в изходната фракция при екстракция с Фурфурал. Изходно съдържание на сяра – 210 ppm; Температура на процеса – 20 ºC

Проба №	Съотношение бензинова фракция:фурфурал	Време на контакт, min	Съдържание на сяра, ppm
1	1:1	15	29.46
2	1:1	30	32.84
3	1:1	45	32.38
4	1:1	60	32.29
5	1:1	75	33.80
6	1:1	90	33.90
7	1:1	120	20.58
8	1:2	15	21.87
9	1:2	30	20.78
10	1:2	45	21.76
11	1:2	60	20.84
12	1:2	75	22.23
13	1:2	90	20.86
14	1:2	120	20.81

С цел установяване ефективността на използвания разтворил и количествена оценка на степента на очистване на суровината бяха изчислени коефициентите на избирателност /β/и групова избирателност /log β/ . Получените експериментални данни са представени в следващата таблица.

От представените резултати в таблица 2 се вижда, че коефициента на избирателност и съответно коефициента на групова избирателност, освен от концентрацията на серните съединения, температурата на провеждане на процеса се влияе и от съотношението суровина : разтворител и времето на контакт. Може да се заключи, че при повишаване на количеството на разтворителя и времето на контакт, стойностите на коефициентите намаляват правопропорционално, което говори за една по-добра селективност на процеса.

От така получените резултати може да се направи заключението, че химичната природа на разтворителя е основния фактор, който оказва влияние върху коефициентите на избирателност и групова избирателност, в сравнение с температурата, при която се провежда процеса, в по-малка степен влияние оказва времето на контакт.

Таблица 2

Коефициенти на избирателност и групова избирателност на системите: бензинова фракция - фурфурал

Проба №	Коефициент на избирателност /β/	Коефициент на групова избирателност /log β/
1	0.1597	-0.7966
2	0.1810	-0.7411
3	0.1785	-0.7484
4	0.1779	-0.7499
5	0.1878	-0.7264
6	0.1885	-0.7247

7	0.1064	-0.9731
8	0.1139	-0.9437
9	0.1076	-0.9683
10	0.1138	-0.9439
11	0.1079	-0.9671
12	0.1160	-0.9359
13	0.1078	-0.9677
14	0.1075	-0.9686

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изследвано е влиянието на параметрите на екстракционен процес върху очистването на бензинова фракция с фурфурал от сяра, с цел установяване на ефективността на разтворителя и получаването на стоков компонент за бензини. Изчислени са коефициентите на избирателност и групова избирателност на системата бензинова фракция:фурфурал, които потвърждават експерименталните данни и доказват, че ефективността на разтворителя при екстракция на бензинова фракция, зависи освен от съдържанието и вида на серните съединения и от количеството и химичният състав на селективния разтворител, а така също и от температурата и времето на контакт, макар и в по-малка степен.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Dobrev, D., Stratiev, D., Kirilov, K., Ivanov, A., ” Effect of bio-ethanol quality on gasoline / bio-ethanol mixture properties, Oxidation Communications, 2007, 35,3, p.342.

[2] Dobrev, D., Stratiev, D., Kirilov, K., Petkov, P.,” Effect of gasoline hydrocarbon composition on the properties of the blend gasoline/bioethanol”, Proc. International Petroleum Conference, Bratislava, September 25th – 26th, 2007.

[3] Martinez, R.B., Macris, A.,. Hunter M.G., Gentry, A.R.,”Meet Gasoline Pool Sulfur and Octane Targets with the ISAL Process”, 2000 NPRA Annual Meeting, San Antonio, Texas, March 2000.

[4] Petkov P., Y.Tasheva, D. Stratiev, Extraction approach for desulphurization of middle distillates, Petroleum and coal,2004, 3, p. 13.

[5] Rock, K.L., Foley, R., “Ultra Low Sulfur Gasoline via Catalytic Distillation”, Presented at Clean Fuels 2000, San Diego, February, 2000.

[6] Tasheva Y., P.Petkov, I.Lazarov, Method for decreasing of unlikely components in gasoline, Petroleum&Coal, 2010, 2, p.132.

[7] D. Yordanov, P. Petkov. Optimization of the extraction of sulphur and polycyclic arene hydrocarbons from middle distillate petroleum fractions with a selective solvent. Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, Sofia, 2009, 44, p.129.

За контакти:

доц. д-р Йорданка Цанкова Ташева, катедра: „Индустриални технологии и мениджмънт”, Университет „Проф. д-р Асен Златаров” – Бургас, тел.: 056/858476, email: jtasheva_2006@abv.bg

Докладът е рецензиран.