

Изследвания за лабораторно модифициране на олефинови въгледороди

Йорданка Ташева, Антон Паличев, Тодор Паличев

Investigation for laboratory modification of olefin hydrocarbons *This work considered the possibilities about investigations for laboratory obtaining of high octane ethers from olefin hydrocarbons by modification with methanol. The obtained products would be improved detonation stability of gasoline fractions produced from secondary refining processes such as thermal cracking, catalytic cracking and other thermo catalytic processes of petroleum refining.*

Key words: modification, alkenes, ethers, octane number, gasoline

ВЪВЕДЕНИЕ

Бензините, получени при термичните и термокаталитични процеси на деструктивно преработване на нефта като термичен крекинг, коксуване, пиролиз, каталитичен крекинг се характеризират с високо съдържание на алкенови въгледороди. Фракциите, съдържащи алкени демонстрират ниска химична стабилност и повишена склонност към нагарообразуване в резултат на химичната активност на алкените. Потенциалните продукти от окислението на олефините и азотните оксиди способстват за образуване на озон в резултат на реакции на фотохимично окисление. Високата концентрация на озон в приземните слоеве на атмосферата води до здравословни проблеми и влошаване качеството на селскостопанската продукция. Ето защо съгласно изискванията на стандарта БДС EN 228:2013, съдържанието на алкени в стоките бензини с лимитира до нива от 18% v/v [1].

Един алтернативен подход за подобряване качеството на бензините, съдържащи олефини е тяхното подлагане на етерификация с алкохоли в присъствието на подходящи катализатори. Конверсията на съдържащите се в бензиновите фракции ненаситени въгледороди до етери чрез третирането им с етанол или биоетанол би могла да се разглежда като метод за намаляване съдържанието на олефини в състава на бензините и същевременно начин за подобряване на екологичните и експлоатационните им свойства. Етерификацията на бензините от вторичен произход позволява концентрацията на олефини да се редуцира и да се подобрят октановите характеристики на този вид горива. Едновременно с това нараства добивът на бензини и съдържанието на кислород в състава им [2-4].

В литературата липсва достатъчно публикации за изследвания върху етерификацията на смес от олефини, съдържащи се във вторични бензинови фракции, с етанол в присъствие на зеолитни катализатори [5].

В тази връзка е целта на настоящата работа, а именно да се изследва възможността за модифициране в лабораторни условия на олефините, съдържащи се в бензина от каталитичен крекинг с етанол, в присъствието на специално синтезиран зеолитен катализатор от типа на H β , като получения продукт се използва като високооктанова добавка при разработването на нови оксигенатни смеси.

ИЗЛОЖЕНИЕ

За целите на настоящето изследване беше използвана широка бензинова фракция - ШБФКК. Тя беше разделена чрез дестилация на две тесни фракции – лека (ЛБФКК) и тежка (ТБФКК). В табл. 1 е показан въгледородния състав и физико-химичните свойства на ЛБФКК. Разделянето на тесни фракции се наложи, тъй като олефините се концентрират главно в леката фракция (олефини 45,1 % (v/v)).

Етерификацията проведехме с биоетанол, проба БЕ-1. Физикохимичните му свойства са посочени в [3].

Таблица 1. Физико-химични свойства на лека бензинова фракция ЛБФКК

Показатели	Методи на изпитване	Резултати
		ЛБФКК
1	2	3
Дестилационни характеристики н.к., °C	БДС EN ISO 3405:2011	31
10 % (v/v), °C		40
20 % (v/v), °C		42
30 % (v/v), °C		44
40 % (v/v), °C		45
50 % (v/v), °C		46,5
60 % (v/v), °C		50
70 % (v/v), °C		54
80 % (v/v), °C		59
90 % (v/v), °C		68
к.к., °C		84
Съдържание на бензен, % (v/v)	БДС EN12177+ AC : 2003	0,9
Съдържание на сяр, mg/kg	БДС EN ISO 20846:2012	9,4
Въглеродороден състав, % (v/v)	ASTM D 1319:2012	
-олефини		45,1
-арени		6,4
Плътност при 15 °C, g/cm ³	БДС EN ISO 3675:2004	0,6594
Налягане на наситени пари, kPa	ASTM D 323:2010	68,1
Октаново число /RON/	БДС EN ISO 5163:2006	94,6
Йодно число, gJ ₂ /100g	Ст на СИВ 2380: 1984	5,8

Необходимия за настоящото изследване зеолитен катализатор беше приготвен чрез използване на технология описана в [3]. Физикохимичните свойства на получения катализатор бяха определени в ИМК на БАН и са представени в таблица 2.

Лабораторната инсталация се състои от реактор с обем 250ml, с периодично действие (псевдохомогенен катализ), представляващ цилиндър с капак изработени от неръждаема стомана. С цел достигане на оптимално разбъркване, реакторът бе оборудван с бъркалка.

Таблица 2. Физико-химични свойства на използвания катализатор

Показател	Стойност
Съотношение Si:Al	26
Съдържание на Cu, %m/m	0,89
Специфична повърхност, m ² /g	545
Диаметър на порите, nm	0,56

Данните за общото съдържание на олефини в състава на ЛБФКК послужиха за изчисляване на количеството етанол, необходимо за протичане на процеса етерификация. Във всички серии от експерименти количеството на ЛБФКК възлизаше на 100 cm³, а това на етанола варираше в интервала от 20 до 30% (v/v)

спрямо суровината. Дозировката на използвания катализатор беше подбрана с оглед достигане на съотношение катализатор:суровинана 1:10 m/m.

При всички опити скоростта на нагряване беше поддържана на $1,0 \pm 0,5$ °C/min. С помощта на азот, налягането в системата беше довеждано до стойност, при която се провежда експериментът.

За условно начало на етерификацията, беше приет момента, когато се стартира разбъркването на сместа, посредством привеждане на механичната бъркалка в действие. С цел свеждане на ефекта от вътрешен масообмен до минимум, скоростта на въртене на бъркалката беше поддържана на 1085 min^{-1} .

Експериментите бяха осъществени под азотна атмосфера при налягане $0,5$ до $0,9 \text{ MPa}$, температурата променяме в интервала 50 ± 80 °C, количество на алкохола е 15 до 35% (v/v) спрямо суровината, съотношение на реакционна смес : катализатор в масово съотношение - 10:1 и продължителност на процеса 1 до 4 часа. (Табл. 3).

В табл. 3 са посочени лабораторните условия, при които се получени резултати с най-голяма научна и практическа стойност.

Таблица 3. Условия на провеждане на етерификацията на Проби 1 и 2

Условия на провеждане на модифицирането	Обозначение на изследваната проба и на получения продукт	
	Проба 1 ЕД-1	Проба 2 ЕД-2
Количество на етанола, %v/v	20	30
Температура, °C	70	70
Налягане, MPa	0,7	0,7
Продължителност на процеса, h	2	2
Съотношение на реакционна смес : катализатор	10:1	10:1
Инертна среда	азот	азот

Свойствата на получените оксегенати от експеримента означени съответно като ЕД-1 и ЕД-2, получени съответно от проба 1 и 2 са посочени в табл. 4.

Анализът на резултатите показват, че при тези условия на етерификация и с използвания от нас катализатор се достига до сравнително висока степен на конверсия на олефините 68,6%. Концентрацията на получените етери достига до 34,3% за продукт ЕД-2. Установи се, че при по-голям излишък на алкохол степента на конверсия е по-голяма и от там се получава и по-голяма концентрация на етери.

Резултатите от експериментите показват още, че плътността се повишава, което е резултат от това, че етерите и етанолът имат по висока плътност от изходната лека бензинова фракция.

Таблица 4. Сравнение на свойствата на изходната ЛБФКК и на получените продукти след етерификация

Показатели	ЛБФКК	ЕД-1	ЕД-2
Изследователско октаново число, ИОЧ	94,1	102,2	105,8
Моторно октаново число, ИОЧ	82,8	86,9	89,7
Налягане на наситените пари, (VP), kPa	68,1	61,2	65,3
Плътност при 15 °C, kg/m ³	659,4	719,4	720,3
Реагирал етанол, % m/m	-	98,1	91,2
Реагирани олефини, %m/m	-	62,4	68,6
Нереагирал етанол, %m/m	-	1,9	8,8
Концентрация на етери, %m/m	-	31,5	34,3

При анализа на показателя налягане на наситени пари се установи, че при продукта ЕД-1 налягането е по-ниско от това на изходната суровина, което е резултат от образуването на етери. При продукта ЕД-2 се наблюдава покачване на парния натиск, въпреки по-голямото количество етери. Това е резултат от много по-големия излишък на етанол.

Установи се, че двата продукта имат много по-добри антидетанационни свойства от изходната суровина. Октановото число по изследователски метод нараства с 7,6 за продукта ЕД-1 и с 11,2 за продукта ЕД-2. За отбелязване е, че нарастването на октановото число по моторен метод е по-малко. За продукта ЕД-1 е с 4,1 пункта, а за продукта ЕД-2 с 6,9. Това се обяснява с факта, че етерите и етанолът имат висока чувствителност. Въпреки това, вижда се, че чрез етерификацията на олефиновите въглеводороди се получават подукти с високи антидетанационни свойства, които могат да се използват за създаване на нови оксигенатни смеси имащи висока детонационна стабилност.

Литературни данни отнасящи се до етерификация на индивидуални олефини показват идентични кинетични закономерности и резултати, независимо от това дали процесът се води в реактор с периодично действие (псевдохомогенен катализ) или в проточен реактор със стационарен слой. Това ни показва, че получените от нас данни за процеса след допълнителни изследвания биха могли да се пренесат за вариант на промишлена инсталация в проточен реактор със стационарен слой на катализатора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение може да се каже, че чрез етерификацията на олефиновите въглеводороди съдържащи се в ЛБФКК се получават оксигенати, които имат висока детонационна стабилност и могат да се използват за създаване на нови оксигенатни смеси имащи висока детонационна стабилност.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Cataluna, R., De Menezes, E.W., Samios, D., Piatnicki, D., "Trends in future automobile fuels", Fuel, 2005, 84, p. 951.
- [2]. De Menezes, E.W., Cataluna, R., Samios, D., Da Silva, R., "Gasolines perspectives and trends", Fuel, 2006, 17, p. 2567.
- [3]. 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.
- [4]. 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.
- [5]. Паличев А., Дисертация, Университет „Проф. д-р А. Златаров“, Бургас, 2015.

За контакти:

доц. д-р Йорданка Цанкова Ташева, катедра: „Индуриални технологии и мениджмънт“, Университет „Проф. д-р Асен Златаров“ – Бургас, тел.: 056/716904, email: jtasheva_2006@abv.bg

Докладът е рецензиран