

УДК 665.633.665.733.5

## ПРИМЕНЕНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ КАВИТАЦИИ В РЕАКЦИИ ЭТЕРИФИКАЦИИ УЗКОЙ ФРАКЦИИ БЕНЗИНА КОКСОВАНИЯ ЭТАНОЛОМ

© 2018 г. Л. М. Мирзоева<sup>1, \*</sup>, С. Г. Юнусов<sup>1</sup>, А. З. Алиева<sup>1</sup>, Н. К. Андрищенко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт Нефтехимических процессов НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан

\*E-mail: ludmilamirzoyeva@gmail.com

Поступила в редакцию 27.08.2017 г.

Изучено влияние ультразвуковой кавитации на процесс этерификации легкой фракции бензина коксования (н.к. – 85°C) этанолом с использованием цеолитсодержащего катализатора, обработанного HCl. Определены оптимальные условия процесса:  $T = 80^\circ\text{C}$ ,  $P = 0.2$  МПа,  $V_{об.} = 0.5$  ч<sup>-1</sup>, при которых конверсия олефинов и выход алкилэтиловых эфиров увеличиваются на 12.1 и 5.6% соответственно, а октановое число этерификата – на шесть пунктов по моторному методу. При этом закоксованность катализатора снижается на 50–55%.

**Ключевые слова:** кавитация, октановое число, оксигенаты, этанол, этерификация, бензин коксования, алкилэтиловые эфиры.

**DOI:** 10.1134/S0028242118040160

Одна из основных задач нефтеперерабатывающей промышленности – увеличение производства моторных топлив (МТ) и улучшение их экологических характеристик. Расширение ресурсов МТ возможно путем увеличения глубины переработки нефти и вовлечения в их состав низкокачественных бензинов вторичного происхождения (бензинов коксования, термокрекинга и др.).

Для интенсификации нефтехимических процессов в настоящее время применяются различные виды физического воздействия (теплового, кавитационного, электромагнитного и т.д.) с целью увеличения выхода и качества продуктов реакции, снижения температуры процесса и др. Примером таких внешних воздействий может быть ультразвуковая кавитация среды. В работах [1–3] представлены результаты ультразвуковой обработки (УЗО) углеводородного сырья под действием кавитации и показано, что колоссальная энергия, выделяемая в результате схлопывания пузырьков, может использоваться для интенсификации химических процессов.

Установлено, что УЗО углеводородного сырья позволяет увеличить выход дистиллятов из атмосферного остатка (мазута марки 100) до 75% вместо 30% обычного выхода. Достигнута максимальная глубина кавитационной переработки тяжелых сортов нефти – 78–79% [4, 5].

Применение кавитационно-акустического воздействия позволяет также подавить процессы коксообразования и интенсифицировать процес-

сы деструкции за счет воздействия на кинетику и микродинамику жидких реакционных сред [6].

Предлагается использование ультразвуковых технологий и для интенсификации процессов добычи и транспорта нефти, очистки нефтяного оборудования от асфальтосмолопарафиновых отложений. Преимуществом УЗО перед многочисленными способами улучшения структурно-механических свойств тяжелых нефтей и методами борьбы с отложениями является его низкая энергозатратность, высокий коэффициент полезного действия, техническая и экологическая безопасность [7, 8].

Установлено, что подвод энергии в виде ультразвуковой кавитации изменяет гидродинамику и дисперсионную стабильность жидких сред, что заметно интенсифицирует одни процессы (разложения и крекинг) и резко замедляет другие (коксообразование), обеспечивая тем самым снижение энергоемкости и повышение качества конечной продукции [3, 9, 10].

Известно, что один из эффективных методов повышения качества бензиновых фракций – этерификация олефиновых компонентов одноатомными спиртами (метанол, этанол), что позволяет снизить содержание непредельных соединений, повысить октановое число (ОЧ) и ввести в состав бензинов связанный кислород. Кроме того, обязательное присутствие оксигенатов (одноатомных спиртов и простых эфиров) в составе топлив позволяет снизить эмиссию выхлопных газов на

**Таблица 1.** Качество БК и его узких фракций

Показатели	БК	Фракции, °С		
		н. к.–85	85–120	120–к. к.
Выход, мас. %	100	35	33	32
Плотность при 20°С, кг/м <sup>3</sup>	0.7187	0.6740	0.7280	0.7602
Сера, ppm	1450	875	1216	2320
Групповой углеводородный состав, мас. %:				
<i>n</i> -парафины	25.2	25.7	26.7	23.4
изопарафины	23.1	30.4	24.6	25.5
ароматика	11.1	2.5	3.9	10.0
нафтены	17.2	14.6	22.1	29.1
олефины	23.1	26.3	22.3	11.7
диены	0.3	0.5	0.4	0.3
ОЧМ (пункты)	67	74	67.5	47
ОЧИ (пункты)	77	83	76	53

автотранспорте, повысить экологичность работы двигателя, увеличить октановую характеристику бензинов, расширить ресурсы моторных топлив за счет сырья ненефтяного происхождения и, тем самым, сократить расход нефти на производство моторных топлив.

Цель настоящей работы – изучение воздействия физических полей, в частности ультразвуковой кавитации, на процесс этерификации легкой фракции бензина коксования этанолом для получения высокооктановых компонентов моторных топлив.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования использовалась фр. н. к.–85°С бензина коксования (БК). В табл. 1 представлены физико-химические свойства БК, вырабатываемого из смеси азербайджанских нефтей и его узких фракций.

Хроматографический анализ бензина коксования и его узких фракций проведен на хроматографе Auto Sistem XL (Perkin Elmer) по методике ASTM.

Как видно из табл. 1, октановые характеристики БК по узким фракциям различны. Наибольшую детонационную стойкость – 74 п. по моторному (М. М.) и 83 п. по исследовательскому (И. М.) методу имеет легкая фракция н. к.–85°С БК.

Содержание общей серы увеличивается по фракциям. Максимальное количество серы – 2320 ppm содержится в тяжелой фракции 120 °С–к. к. Исходя из массива этих данных возможно вовлечение легкой фракции н. к.– 85 °С БК, содержащей максимальное количество олефинов 26.3 мас. % и минимальное количество серы

875 ppm, в состав товарных бензинов путем этерификации последних одноатомными спиртами с образованием оксигенатов – высокооктановых добавок к автомобильным бензинам.

В состав узкой фракции н. к.–85°С БК входят углеводороды (УВ) в диапазоне C<sub>4</sub>–C<sub>8</sub>. В наибольшем количестве представлен *n*-гексан и *n*-пентан 14.6 и 9.4 мас. % соответственно. Олефины в основном представлены метил- и диметилпентенами. Содержание бензола не превышает 0.73 мас.%.

ОЧ бензиновых фракций по моторному (ОЧМ) и исследовательскому (ОЧИ) методам определяли моторными испытаниями на установке УИТ-65 путем сравнения испытуемого образца бензина с эталонами (смесью изооктана с нормальным гептаном) при стандартных условиях (ГОСТ Р 52946-2008). Методы различаются условиями проведения испытания (разные частоты вращения двигателя, углы опережения зажигания, температура топливно-воздушной смеси и т.д.). При определении ОЧ бензина по моторному методу испытание проводят при частоте вращения двигателя 900 об/мин, температуре всасываемой смеси 149°С и переменном угле опережения зажигания, по исследовательскому методу – в менее жестких условиях при частоте вращения 600 об/мин, постоянном угле опережения зажигания и температуре всасываемой смеси 52°С.

Расчет количества коксовых отложений на катализаторе определяли методом их полного сжигания воздухом при 750–800°С и улавливании продуктов сгорания (паров воды и CO<sub>2</sub>).

Иодные числа бензинов определяли по ГОСТ 2070-80. Метод определения заключается в воздействии на испытуемое топливо раствором иода в этиловом спирте и нахождении титрованием

тиосульфатом натрия количества поглощенного иода.

Анализ общей серы жидких образцов проводили рентгенофлуоресцентным методом по методике ASTM-D4294.

Сырьем процесса этерификации являются легкая фр. БК н.к.–85°C и этанол ректифицированный технический (ГОСТ 18300–87).

Процесс этерификации узкой фракции БК проводили на установке проточного типа со стационарным слоем катализатора загрузкой 180 см<sup>3</sup> при температуре 70–90°C,  $V = 0.5 \text{ ч}^{-1}$  и давлении – 0.2–0.3 МПа.

В качестве катализатора применяли цеолитсодержащий катализатор, обработанный соляной кислотой, состава (мас. %): Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 9.4–10.4; ZnO – 1.0–1.5; CaO – 0.2–0.22; Na<sub>2</sub>O – 0.1–0.21; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0.08–0.1; La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1.7–3.09; SiO<sub>2</sub> – остальное до 100%.

В качестве сырья этерификации использовали смесь легкой фракции н. к.–85°C БК и этанола в объемном соотношении 5 : 3 с содержанием непредельных 16.5 мас. % и общей серы 547 ppm. Скорость подачи сырья составляла 90 мл/ч.

Кавитационную обработку реакционной смеси (н. к.–85°C БК и этанол) проводили на приборе UP 200 ST “Hielsher”, рабочая частота 26 Hhz, температурный диапазон 5–40°C, мощность 32–44 W, время обработки – 50 мин.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Материальный баланс процесса этерификации фр. н. к.–85°C БК и этанола проводили в интервале температуре 70–90°C, давлении  $P = 0.2–0.3 \text{ МПа}$  и  $V_{об.} = 0.5 \text{ ч}^{-1}$  (табл. 2).

Из данных табл. 2 следует, что максимальный выход жидких продуктов – 93.6 мас. % наблюдался при температуре 80°C. Исследования показали, что в интервале температур 70–90°C не наблюдается разделение полученного катализата на органическую и водно-спиртовую фазы, что косвенно указывает на отсутствие побочной реакции образования диэтилового эфира вследствие низкой температуры процесса. Наблюдается незначительное газообразование от 5.6 до 7.1 мас. %.

Полученный этерификат представляет собой алкилэтиловые эфиры соответствующих олефиновых УВ, качественная характеристика которого приведена в табл. 3. Наибольший выход алкилэтиловых эфиров составляет 10.9 мас. %, а степень превращения непредельных УВ – 56.4 мас. % при 80°C.

С целью интенсификации процесса этерификации – повышения выхода эфиров, уменьшения коксообразования, увеличения ОЧ и др. изучалось влияние ультразвуковой кавитации на дан-

**Таблица 2.** Процесс этерификации н. к.–85°C БК этанолом при  $V_{об.} = 0.5 \text{ ч}^{-1}$

Показатели	Температура, °С		
	70	80	90
Взято (мас. %):			
фр. н. к.–85°C БК	62.5	62.5	62.5
Этанол	37.5	37.5	37.5
Итого:	100	100	100
Получено (мас. %):			
этерификат	92.5	93.6	92.0
газ	6.8	5.6	7.1
кокс + потери	0.7	0.8	0.9

**Таблица 3.** Характеристика этерификата

Показатели	Температура, °С		
	70	80	90
Групповой углеводородный состав, мас. %:			
парафины	29.8	30.1	30.5
изопарафины	28.3	29.0	29.1
нафтены	29.8	29.1	27.6
олефины	7.8	7.2	8.1
ароматика	4.3	4.6	4.7
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	661	670	677
Степень превращения непредельных УВ, %	52.7	56.4	50.9
Выход алкилэтиловых эфиров, мас. %	9.8	10.9	9.2
ОЧМ (пункты)	72.5	73.0	72.0
ОЧИ (пункты)	81.3	83.0	81.0

ный процесс. Процесс этерификации сырьевой смеси, подвергнутой кавитационной обработке, проводили при идентичных условиях – температуре 70–90°C и  $V_{об.} = 0.5 \text{ ч}^{-1}$ . В табл. 4–5 приведен материальный баланс и качественная характеристика этерификата, полученного в этих случаях

Установлено, что выход жидких продуктов, полученных при кавитационной обработке исходного сырья, увеличился на 2.0–3.6%, коксообразование уменьшилось на 50–55% по сравнению с процессами без кавитации (табл. 2). Содержание общей серы в этерификате до и после кавитации практически не изменилось и составило 547–545 ppm.

Состав и качественная характеристика этерификата, полученного при УЗО сырья, представлены в табл. 5 (содержание олефинов в сырье –

**Таблица 4.** Процесс этерификации н. к.–85°С БК этанолом (с кавитацией)

Показатели	Температура, °С		
	70	80	90
Взято, мас. %:			
фр. н. к.–85°С БК	62.5	62.5	62.5
этанол	37.5	37.5	37.5
Итого:	100	100	100
Получено, мас. %:			
катализат	94.5	97.2	94.0
газ	5.3	2.4	5.4
кокс +потери	0.2	0.4	0.6
Итого:	100	100	100

16.5%). Оптимальными условиями процесса являются  $T = 80^{\circ}\text{C}$  и  $P = 0,2$  МПа.

Экспериментальные данные показали, что при воздействии кавитации конверсия непредельных УВ увеличилась от 56.3 до 68.4%, т.е. на 12.1%, а выход алкилэтиловых эфиров на 5.6 мас. %. Таким образом, активация исходной смеси под действием ультразвуковой кавитации увеличивает скорость реакции и полноту ее протекания.

ОЧ увеличилось от 73.0 до 79.0 пунктов по М. М., т.е. на 6.0 п. и на 9 пунктов по И. М.

Ниже в табл. 6 представлены основные показатели процесса этерификации н. к.–85°С БК этанолом без кавитации и с кавитацией.

Как видно из табл. 6, содержание общей серы в процессе этерификации без кавитации и с кавитацией практически не изменилось.

Таким образом, при изучении влияния УЗ кавитации на процесс этерификации фр. н. к.–85°С БК этанолом, взятых в соотношении 5 : 3, установлено: УЗ обработка реакционной смеси ин-

**Таблица 5.** Качественная характеристика этерификата при кавитационной обработке смеси

Компоненты	Температура, °С		
	70	80	90
Групповой углеводородный состав, мас. %:			
парафины	33.4	33.7	33.0
изопарафины	31.2	30.5	30.9
Нафтены	20.8	22.5	22.1
олефины	6.8	5.2	6.0
ароматика	7.8	8.1	8.0
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	667	669	668
Иодное число г J <sub>2</sub> /100 г бензина	18.26	14.73	17.58
Степень превращения непредельных УВ, %	58.7	68.4	63.6
Выход алкилэтиловых эфиров, мас. %	14.7	16.5	15.3
ОЧМ (пункты)	73.0	79.0	78.0
ОЧИ (пункты)	82.0	91.0	87.0

тенсифицирует процесс этерификации фр. н.к. – 85°С БК этанолом и позволяет увеличить выход эфиров и ОЧ бензина; выход жидких продуктов при кавитационной обработки сырьевой смеси увеличился на 3.6 мас. %, конверсия олефинов на – 12.1%, выход алкилэтиловых эфиров – на 5.6 мас. %; ОЧ полученного этерификата повысилось на 6.0 п. по моторному методу и на 9 пунктов по испытательному методу, а закоксованность катализатора снизилась на 50–55%. Содержание общей серы при кавитационной обработке реакционной смеси практически не изменилось. ИК-спектральный анализ жидких образцов продуктов реакции этерификации показал уменьшение интенсивно-

**Таблица 6.** Сравнительные показатели процесса этерификации н. к.–85°С БК этанолом без кавитации и с кавитацией при  $T = 80^{\circ}\text{C}$

Наименование	Показатели	
	без кавитации	с кавитацией
Количество олефинов, мас. %	9.0	5.2
Степень превращения олефинов, мас. %	56.3	68.4
Выход алкилэтиловых эфиров, мас. %	10.9	16.5
Выход кокса, %	0.8	0.4
Сера, ppm	547	545
Выход жидких продуктов, мас. %	93.6	97.2
ОЧМ (пункты)	73	79
ОЧИ (пункты)	82	91

сти полос поглощения спиртовых ОН-групп в области 1044 и 1087  $\text{см}^{-1}$  по сравнению с исходным спиртом, а также наличие полос поглощения в области 1162 и 1113  $\text{см}^{-1}$ , характерной для связи –С–О–С– в простых эфирах.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Нестеренко А.И., Берлизов Ю.С.* // ХТГМ. 2007. № 6. С. 43.
2. *Нестеренко А.И., Берлизов Ю.С.* // ХТГМ. 2008. № 4. С. 41.
3. *Бахтин Б.И., Десятов А.В., Корба О.И., Кубышкин А.П., Скороходов А.С.* // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2009. № 7–8. С. 52.
4. *Хмелев В.Н.* // Известия Тульского гос. Ун-та. 2010. № 1. С. 148.
5. *Иванников В.И.* // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. 2010. № 3. С. 9.
6. *Промтов М.А.* // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2008. № 2. С. 6.
7. *Ануфриев Р.В.* Автореферат дис. на соискание уч. степ. к.т.н. Ин-т химии нефти СО РАН, 2017.
8. *Волкова Г.И., Ануфриев Р.В., Юдина Н.В.* // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 5. С. 454. [Petrol.Chemistry. 2016. V. 56. № 8. P. 683].
9. *Куручкин А.К., Козлов К.Н., Куручкин А.В., Куручкин А.А.* Применение процесса “Висбрекинг-ТЕРМОКАТ в структуре действующих НПЗ” Нефтепереработка и нефтехимия, 2005 / Материалы VI Конгресса нефтегазопромышленников России. 2005. Уфа. С. 70.
10. *Бахтин Б.И., Десятов А.В., Корба О.И., Кубышкин А.П., Скороходов А.С.* // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2009. № 6. С. 14.
11. *Пивоварова Н.А.* Дис. на соискание уч. ст. д.т.н. Астраханский гос. техн. ун-т. 2005.