

AROMAATSE PÕLEVKIVIGAASBENSIINI RAFINEERIMINE VÄÄVELHAPPEGA JA ALUMOSILIKAATKATALÜSAATORIGA

I. KLESMENT

Viimastel aastatel on nõudmine aromaatsetest süsivesinikest valmistatud sünteetiliste materjalide järele tublisti suurenenud. Toorainet nende materjalide tootmiseks on võimalik saada ka Eesti NSV-s, sest põlevkivigaasi tootmisel kõrvalproduktina saadav bensiin sisaldab umbes 50% aromaatsed süsivesinikke [1]. Peale nende leidub seal veel parafiine, olefiine ja väävliühendeid. Puhaste aromaatsed süsivesinike tootmiseks on vaja bensiinist eelnevalt eraldada ebastabiilsed küllastamata ühendid ja väävliühendid. Keemilise rafineerimise tähtsus aromaatsed süsivesinike tootmisel on tõusnud eriti pärast standardi kehtestamist sünteesbensoolile (GOST 8448-57) ja nõuab viimaselt väga kõrget puhtust.

Käesolevas uurimistöös on bensiini rafineerimiseks kasutatud kahte meetodit: 1) väävelhapperafinatsiooni kui põhilist meetodit koksikeemia-tööstuses ja 2) katalüütilist rafinatsiooni aurufaasis alumosilikaatkatalüsaatoril. Viimast meetodit ei ole tööstuslikult senini rakendatud.

Katseteks kasutatud gaasbensiini iseloomustavad järgmised andmed:

erikaal d_4^{20}	0,8286	fraktsiooniline koosseis:					
		keemine	algab	54° C juures			
fenoolidesisaldus, mahu %	0,1	10%	keeb	välja	kuni	75° C	„
väävლისisaldus, kaalu %	1,07	20%	„	„	„	81° C	„
broomarv	47,2	40%	„	„	„	89° C	„
refraktsioon n_D^{20}	1,4722	60%	„	„	„	100° C	„
sulfureeritavaid, mahu %	82,4	80%	„	„	„	129° C	„
bensoolisisaldus, kaalu %	31,7	90%	„	„	„	237° C	„
toluoolisisaldus, kaalu %	13,0	keemine	lõpeb			296° C	„
ksüüloolide- ja etüülbensooli- sisaldus, kaalu %	2,9						

Gaasbensiini rafineerimine väävelhappega

Koksikeemiatööstuse kogemustest on teada, et väävelhappega rafineerimisel eraldub tiofeen peamiselt küllastamata ühenditega polümeerisises rudes [2]. Seetõttu on väävliühendite eraldamise aste käsitletava fraktsiooni olefiinidesisaldusest, mille poolest aromaatsed põlevkivibensiini koosseis kivisöe toorbensooli omast tunduvalt erineb. Seetõttu osutus vajalikuks eksperimentaalselt kontrollida väävelhappe mõju gaasbensiinisse.

Rafineerimiskatsete eesmärgiks oli välja selgitada, kuidas mõjub väävelhape benziini üksikutesse fraktsioonidesse ja kuidas sõltuvad produktide saagis ning kvaliteet lähtebenziini fraktsioonilisest koostisest. Ühtlasi uuriti ka rafineerimistemperatuuri mõju. Lähteainena kasutati benziini rektifikatsioonil saadud fraktsioone. Nende kohta esitatakse iseloomustavad andmed tabelis 1.

Toorbensiini fraktsioonide iseloomustus

Tabel 1

Fraktsioon	Keemispitrid, °C	Fraktsiooni % toorbensiini kaalust	Erikaal d_4^{20}	Refraktsioon n_D^{20}	Väävlisisaldus, %	Broomarv	Dieenisaldus, %
Eeljooks	kuni 65	9,7	0,6960	1,3932	0,28	185	19,6
Bensoolifr.	65—94	46,1	0,8540	1,4838	0,78	23,5	1,2
Toluoolifr.	94—123	22,2	0,8384	1,4742	1,25	47,5	1,8
Ksüloolifr.	123—150	8,5	0,8370	1,4747	1,64	70	3,5

Katsed tehti propellersegajaga ja termomeetriga varustatud ümar-kolvis. Kolbi kaalutud fraktsioonile lisati aeglaselt 93,5%-list väävelhapet ja segati 15 minutit; jahutades veega hoiti benziini temperatuuril 20° C. Pärast happetõrva eraldamist pesti benziini vee ja leeliseiga, kuivatati ning kaaluti. Benziini kaalu kadu võrdus happetõrvana eraldatud benziini hulga. Järgnevalt destilleeriti benziin veeauruga. Kolbi jäänud õli arvestati rafineerimiskaoks polümeeridena.

Kõigil rafineerimiskatsetel lisati hapet 3% aromaatsete fraktsioonide kaalust.

Üksikute fraktsioonide rafineerimisel saadud tulemused on esitatud tabelis 2.

Üksikute fraktsioonide rafineerimine väävelhappega

Tabel 2

Fraktsioon	Rafineerimiskadu, %		Rafineeritud fraktsioonide näitajad				
	Happetõrvana	Polümeeridena	Saagis, %	Erikaal d_4^{20}	Refraktsioon n_D^{20}	Väävel, %	Broomarv
Eeljooks	2,0	25,8	72,2	0,6762	1,3888	0,40	157
Bensoolifr.	7,1	4,1	88,8	0,8603	1,4874	0,55	10,7
Toluoolifr.	8,0	6,4	85,6	0,8373	1,4751	0,77	23,7
Ksüloolifr.	3,3	14,8	81,9	0,8355	1,4745	1,24	38,9

Andmetest selgub, et olefiinirikaste fraktsioonide rafineerimiskadu on suur, esinedes peamiselt polümeeridena. Bensooli- ja toluoolifraktsiooni rafineerimiskadu on väiksem; suurema osa sellest moodustab happetõrv. Eeljooksu ja ksüloolifraktsiooni erikaal ja refraktsioon on vähenenud. Esimese puhul on see toimunud dieenide, viimase puhul tsükli-olefiinide ja stürooli polümerisatsiooni tõttu. Bensoolifraktsiooni erikaal on märgatavalt tõusnud, mis on toimunud madalama erikaaluga olefiinide eraldamise arvel. Eeljooksu absoluutne väävlisisaldus on jäänud samaks selle tõttu, et väävelhape väävelsüsinikku ei eralda. Väävlisisaldus on niihästi suhteliselt kui ka absoluutselt vähenenud kõige rohkem toluoolifraktsioonis. Broomarv on vähenenud kõigil fraktsioonidel.

Järgnevalt rafineeriti kord juba rafineeritud, kuid destilleerimata fraktsioone uuesti 3 protsendi väävelhappega ja destilleeriti. Vastavad andmed on esitatud tabelis 3.

Tabel 3
Üksikute fraktsioonide kahekordne rafineerimine väävelhappega

Fraktsioon	Rafineerimiskadu, %		Rafineeritud fraktsioonide näitajad				
	Happetõrvana	Polümeeridena	Saagis, %	Erikaal d_4^{20}	Refraktsioon n_D^{20}	Väävel, %	Broomarv
Eeljooks	4,0	24,2	71,8	0,6755	1,3898	0,38	141
Bensoolifr.	10,8	4,1	85,1	0,8628	1,4890	0,36	8,3
Toluoolifr.	10,6	8,6	80,8	0,8353	1,4747	0,45	21,5
Ksüloolifr.	6,8	11,9	81,3	0,8348	1,4732	1,06	38,4

Nagu selgub tabelist 3, mõjub kahekordne rafineerimine vähe bensiini saagisele. Ainult toluoolifraktsioonil on suurem kadu, kuid sellega on saavutatud kõrgem desulfureerimisaste. Märkatav on, et kahekordsel rafineerimisel eraldab hape ka polümeere; muutunud on ka fraktsioonide erikaal, refraktsioon ja väävlisisaldus. On ilmne, et samaaegselt polümerisatsiooniga ja sulfateerimisreaktsioonidega laguneb kahekordsel rafineerimisel osa polümeere.

Väävli eraldamise kemismi väljaselgitamiseks määrati kahekordsel rafineerimisel saadud polümeeride füüsikalise-keemilised näitajad. Vastavad tulemused on esitatud tabelis 4.

Tabel 4
Polümeeride analüüsi tulemused

Lähtefraktsioon	Erikaal d_4^{20}	Refraktsioon n_D^{20}	Väävel, %	Broomarv	Molekulkaal	
					Polümeeril	Lähtefraktsioonil
Eeljooks	1,050	1,4274	—	47,2	790	72
Bensoolifr.	0,9980	1,5232	8,92	85	236	84
Toluoolifr.	1,032	1,5430	8,19	124	259	93
Ksüloolifr.	0,9960	1,5200	4,08	93	301	112

Silma paistab polümeeride kõrge väävlisisaldus. Väävlibilansi koostamisel selgub, et rafineerimisel eraldati peaaegu kogu väävel polümeeridega. Kuna polümeeride hulk kummagi rafineerimisastme järel oli ligikaudu sama, siis järeldub sellest, et kahekordsel rafineerimisel toimus polümeeride rikastumine väävliühenditega. Happetõrva läksid need polümeerid, mis väävli ei sisaldanud.

Järgnevalt uuriti eeljooksuta bensiini, aromaatsete fraktsioonide ja kuni 150°C keeva gaasbensiini rafineerimist.

Peatume esmalt aromaatsete fraktsioonide (bensooli-, toluooli- ja ksüloolifraktsiooni) rafineerimisel.

Segu rafineerimiseks lisati väävelhapet 3% fraktsioonide kaalust. Kadu happetõrvana oli 3,9%, polümeeridena 5,9%. Saadud produkt rektifitseeriti, kusjuures fraktsioonide keemispriid võeti samad, mis olid lähtefraktsioonidelgi. Lähtematerjali ja produktide iseloomustus, samuti saagised on esitatud tabelis 5.

Tabel 5

Aromaatsete fraktsioonide rafineerimine väävelhappega

Fraktsioon	Saagis, %	Erikaal d_4^{20}	Refrakt- sioon n_D^{20}	Väävel, %	Broom- arv
Lähtefraktsioon	100,0	0,8473	1,4800	1,09	34,5
Rafineeritud fraktsioon	90,2	0,8470	1,4790	0,70	27,4
Bensoolifr.	94,8	0,8503	1,4821	0,58	16,8
Toluoolifr.	84,5	0,8363	1,4760	0,78	28,6
Ksüoolifr.	81,0	0,8305	1,4710	0,96	64

Aromaatsete fraktsioonide saagised on arvutatud lähtesegu vastava fraktsiooni kohta. Tulemustest selgub, et võrreldes tabeli 5 andmeid fraktsioonide rafineerimisega üksikult (tabel 2), on umbes samasuguse desulfureerimise puhul bensoolifraktsiooni saagis märksa suurem ja ksüoolifraktsiooni väävlisisaldus madalam.

Aromaatsete fraktsioonide segu puhul on rafineerimiskadu happetõrvana tunduvalt vähenenud, polümeeride hulk aga on jäänud ligikaudu samaks kui fraktsioonide rafineerimisel eraldi. Tabel 5 näitab, et polümerisatsioonikiirus on tunduvalt suurem sulfateerumiskiirusest. Ksüoolifraktsiooni olefiinid on polümeriseerunud ka koos bensoolifraktsiooni väävlühenditega, viimase olefiinid on jäänud aga puutumata.

Eeljooksuta benziini saamiseks rektifitseeriti eeljooks temperatuurini 65°C, kasutades kolonni, mille eraldusvõime oli 24 teoreetilist taldrikut. Seejuures saadi eeljooksu 8,2% benziini kaalust. Järgnevalt rafineeriti saadud benziini väävelhappega, mida oli 2,6% benziini kaalust. Rafineerimisel saadi happetõrva 4,0% ja polümeere koos destillatsioonijäädiga 14,0% fraktsioonide kaalust. Katsete tulemused on esitatud tabelis 6. Rafineeritava benziini hulk ja rafineeritud benziini saagis on arvutatud rafineeritavate aromaatsete fraktsioonide kohta.

Tabel 6

Eeljooksuta benziini rafineerimine

Fraktsioon	Saagis, %	Erikaal d_4^{20}	Refraktsioon n_D^{20}	Väävel, %	Broomarv
Lähtefraktsioon	108,9	0,8447	1,4791	1,12	39,2
Rafineeritud fraktsioon	91,0	0,8458	1,4788	0,88	34,9
Bensoolifr.	95,0	0,8468	1,4790	0,70	20,4
Toluoolifr.	86,1	0,8365	1,4750	0,80	34,5
Ksüoolifr.	82,6	0,8364	1,4758	0,99	69

Võrreldes eelmiste katsetega on tabelis 6 toodud saagised paremad, kuid kvalitatiivsed näitajad on üldiselt halvemad. Mitmesuguse aktiivsusega olefiinid võisid mõjuda samuti kui eelmises katseseria, kuid osa hapet kulus ka üle 150°C keeva osa rafineerimiseks. Võrreldes käesoleva ja eelmise katseseria tulemusi võib oletada, et rafineerimiseks kuluva happe hulga tõstmisel kuni 3,0%-ni kogu käsitletava benziini kohta saab sama suured saagised nagu eelmises katses, kuid bensoolifraktsiooni väävlisisaldus kujuneb veidi kõrgemaks, toluooli- ja ksüoolifraktsioonil aga madalamaks.

Järgnevate katsete eesmärgiks oli välja selgitada, missugused on rafineerimistulemused, kui bensiinil puuduvad üle 150° C keevad osad, kuid on olemas rohkesti diolefiine sisaldav eeljooks. Rafineerimiseks võeti väävelhapet 2,7% rafineeritava bensiini kaalust. Hapetõrva saadi 6,3% ja polümeere 6,9% lähteaine kaalust. Katsete tulemused on esitatud tabelis 7.

Tabel 7

Kerge gaasbensiini rafineerimine

Fraktsioon	Saagis, %	Erikaal d_4^{20}	Refraktsioon n_D^{20}	Väävel, %	Broomarv
Lähtefraktsioon	111,6	0,8260	1,4707	1,01	46,0
Rafineeritud fraktsioon	98,4	0,8260	1,4706	0,51	35,6
Eeljooks	61	0,6860	1,3928	0,48	126
Bensoolifr.	94,5	0,8460	1,4780	0,42	20,9
Toluoolifr.	85,0	0,8339	1,4751	0,48	28,6
Ksüloolifr.	80,3	0,8286	1,4695	0,65	59

Tulemused näitavad, et rafineerides aromaatsid fraktsioone koos eeljooksuga paraneb tunduvalt väävli eraldumine: aromaatsetest fraktsioonidest võib eralduda 50—60% väävlit, raskematest fraktsioonidest on teda suhteliselt rohkem eraldunud; selletõttu ei ole enam suurt vahet üksikute rafineeritud fraktsioonide väävlisisalduses. Aromaatsete fraktsioonide summaarne saagis oli 89,7%; seega on suurema hulga väävliühendite eraldumise arvel vähenenud ka aromaatsete fraktsioonide summaarne saagis 0,5—1,3%, võrreldes katsetega, mille lähteaines puudus eeljooks.

Järgnevalt käsitleme temperatuuri mõju väävelhapperafinatsioonile.

Kivisöe toorbensooli rafineerimisel ei reguleerita perioodiliselt töötavates seadmetes tavaliselt temperatuuri ja olefiinide polümerisatsioonil eralduv soojus tõstab rafineerimistemperatuuri kuni 35—40° C-ni [3].

Pidevalt töötavates toorbensooli rafinatsiooniseadmetes hoitakse temperatuuri 25—28° C [4]. On tehtud ettepanekuid rafineerida toorbensooli temperatuuril alla 10° C, sest siis väheneb aromaatsete süsivesinike sulfureerumise oht ja võib väävli eraldamiseks kasutada kangemat hapet [5]. Madalal temperatuuril rafineeritakse ka naftaproduktid, sest väävliühendid lahustuvad väävelhappes sel juhul paremini [6].

Kamberahjude gaasbensiini rafineerimise katsed tehti temperatuuridel 5, 20 ja 45° C eespool kirjeldatud meetodika järgi. Katsete tulemused on esitatud tabelis 8.

Tabel 8

Rafineerimine erinevatel temperatuuridel

Temperatuur, °C	Materjalibilanss, %			Rafineeritud bensiini näitajad			
	Kadu happetõrvana	Jääk ja polümeerid	Rafineeritud bensiin	Erikaal d_4^{20}	Refraktsioon n_D^{20}	Väävel, %	Broomarv
5	5,9	15,0	79,1	0,8290	1,4736	0,83	39,6
20	4,5	17,0	78,5	0,8282	1,4732	0,67	37,3
45	2,7	19,9	77,4	0,8283	1,4740	0,72	37,0

Tulemused näitavad, et temperatuuri tõustes väheneb rafineeritud bensiini saagis polümerisatsiooni suurenemise tõttu. Küll vähenevad temperatuuri tõustes kaod happetõrvana, kuid polümerisatsioonikaod suurenevad kiiremini ja vähendavad üldist saagist. Nagu suurem happetõrva hulk madalamal temperatuuril, nii ei kindlusta ka suurem polümeeride hulk kõrgemal temperatuuril väävliühendite täielikumat eraldamist, võrreldes tavalise temperatuuriga.

Toores gaasbensiin sisaldab aktiivseid küllastamata ühendeid, mis rafineerimisel polümeriseerudes eraldavad rohkesti soojust ja võivad tõsta bensiini temperatuuri keemiseni. Temperatuuri tõusuga kaasnevad peale rafineerimistulemuste halvenemise veel aurumiskaod. Seetõttu tuleb bensiini rafineerimisel jahutada. Soovitav on rafineerida pidevalt töötavas vastuvooluprintsiibiga seadmes. Nagu näitavad H. Sillandi katsed põlevkivibensiiniga [7], on vastuvooluseadme kasutamisega võimalik väävelhappet tunduvalt kokku hoida. Võib loota, et vastuvooluseadmes saadakse väävlisisaldus alla 0,2%, kusjuures väävelhappe kulu ei ületa 5% lähtebensiinist.

Järeldused väävelhapperafinatsioonist

1. Väävliühendid eralduvad väävelhappe mõjul põhiliselt polümeriseerudes olefiinidega. Seetõttu toimub kõige täielikum väävli eraldamine aromaatsete fraktsioonide rafineerimisel koos eeljooksuga. Üle 150°C keevate fraktsioonide sisaldus suurendab happekulu ja halvendab bensooli-fraktsiooni desulfureerumist.

2. Rafineerimisel desulfureeritakse raskemaid, väävlirikkamaid fraktsioone suhteliselt rohkem, seetõttu ühtlustub rafineeritud bensiini fraktsioonide väävlisisaldus.

3. Optimaalseks temperatuuriks väävli eraldamisel on ligikaudu 20°C.

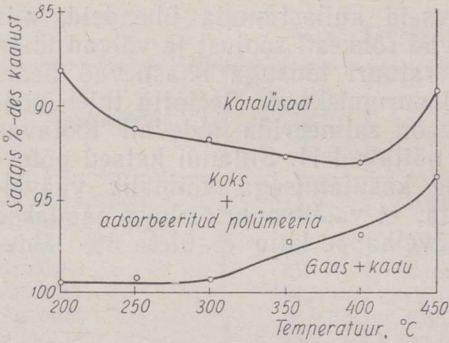
4. Olefiinide polümerisatsioonil tekkiva soojuste ärajuhtimiseks tuleb bensiini rafineerimisel jahutada.

Gaasbensiini stabiliseerimine alumosilikaatkatalüsaatoriga

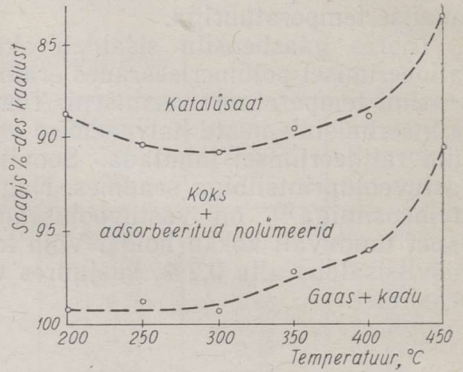
G. Mamedalievi tööd [8] näitavad, et aromaatsete bensiinide rafineerimiseks võib edukalt kasutada katalüütilist stabilisatsiooni alumosilikaatkatalüsaatoril 300–350°C temperatuuril. Sel katalüsaatoril paigutatud olefiinide vesinik ümber ning nad muutuvad aromaatsed ja parafiinseteks süsivesinikeks. Seega saadakse juurde täiendav hulk aromaatsed ühendeid. Alumosilikaatkatalüsaatorit on varemgi kasutatud põlevkivibensiinide stabiliseerimiseks [9] ja katalüütiliseks väävli eraldamiseks [10]. Stabiliseeriti bensiini temperatuuridel 150–300°C, väävli eraldati 430–450°C temperatuuri piirides. Et aromaatsed põlevkivibensiini puhul on olulised niihästi küllastamata ühendite kui ka väävli eraldamine, tehti käesoleva töö katsed ulatuslikes temperatuuri piirides (200–450°C).

Katsed tehti gaasifaasis tavalisel rõhul. Madalamatel temperatuuridel kasutati küttemähisega varustatud torutaolist klaasist reaktorit, kõrgematel temperatuuridel aga kvartstoru. Reaktor paigutati vertikaalselt. Katalüsaator — teraline sünteetiline alumosilikaat — täitis $\frac{3}{4}$ toru koevast osast. Katalüsaatori peal olevas tühjas ruumis toimus bensiini-aurude eelsoojenemine. Aarud liikusid ülevalt alla ja kondenseerusid reaktori all olevas jahutajas. Et bensiini aurustamine ei häiriks reaktori temperatuuri, selleks lasti sinna bensiini auru. Aurustamiseks lasti ben-

siini tilkuda gradueeritud tilklehtrist ettenähtud kiirusega metallvannil olevasse kolbi, mille temperatuuri hoiti termoregulaatori abil kõigis katsetes 200°C kõrgusel. Bensiini aurud juhiti kolvis reaktorisse. Bensiinist jäi kolvis aurustamata 5,7—8,0%. Materjalbilansid on koostatud aurustunud osa kohta, kui seda just teisiti märgitud pole.



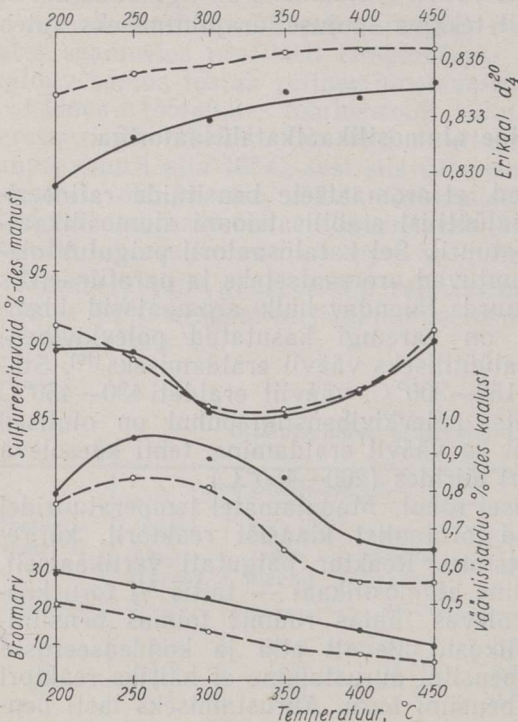
Joon. 1. Temperatuuri mõju materjalbilansisse. Bensiini ja katalüsaatori mahu suhe 1 : 0,8; mahtkiirus 0,5.



Joon. 2. Temperatuuri mõju materjalbilansisse. Bensiini ja katalüsaatori mahu suhe 1:1,6; mahtkiirus 0,5.

Katsed teostati temperatuuridel 200, 250, 300, 350, 400 ja 450°C. Mahtkiiruseks esimeses ja teises katseseerias oli 0,5 mahtu bensini ühe mahu katalüsaatori kohta tunnis. Bensiini ja katalüsaatori mahu suhe esimeses katseseerias oli 1:0,8, teises 1:1,6. Katsete tulemused on esitatud joonistel 1, 2 ja 3. Sealt nähtub, et niadalamatel temperatuuridel sadeneb

katalüsaatorile rohkem koksi kui kõrgematel, sest katalüsaator adsorbeerib ka polümeere, mille keemistemperatuur on katse temperatuurist kõrgem. Kui selle «koksi» temperatuuri tõsta katse temperatuurist kõrgemale, siis nõrgub temast välja õli. Bensiinist tekivad katalüsaatori mõjul kõrge molekulaaluga ühendid, mis madalamal temperatuuril adsorbeeruvad katalüsaatoril. Kõrgemal temperatuuril väheneb adsorbeeritud polümeeride hulk, kuid kõrgemal kui 300°C tekib tunduvalt gaasi. Suurema katalüsaatori hulga puhul kasvab koksi ja adsorbeeritud polümeeride hulk ja väheneb katalü-



Joon. 3. Temperatuuri mõju katalüsaadi kvaliteedisse. Mahtkiirus 0,5; bensini ja katalüsaatori mahu suhe:

1:0,8 ———— • ————
1:1,6 - - - - - ○ - - - - -

saadi hulk; sealjuures ei avalda temperatuuri muutumine koksi hulgaile nii palju mõju kui väikese katalüsaatorihulga puhul.

Jooniselt 3 selgub, et katalüsaadi broom arv väheneb mitmekordselt, võrreldes lähteaine broom arvuga. Sulfureeritavate hulk on minimaalne 300—350°C piirides. Arvestades broom arve ja sulfureerimise andmeid võib oletada, et olefiinid madalamal temperatuuril polümeriseeruvad, 300—350°C piirides suureneb ümberpaigutava vesiniku hulk, mille tõttu tekib parafiine. Kõrgemal temperatuuril toimub parafiinide katalüütiline krakkimine, mille tõttu aromaatsete ühendite osatähtsus tõuseb. Väävli hulk katalüsaadis on maksimaalne 250°C temperatuuril. Sellest võib järeldada, et madalamal temperatuuril adsorbeeruvad väävliühendid katalüsaatoril, kõrgemal temperatuuril aga osaliselt lagunevad. Väävli üldhulgast ei eraldu ka kõige paremates tingimustes üle 45%. Kirjanduse andmeil on põlevkivibenziini katalüütilisel desulfureerimisel ^[10] ja pruun-söetõrvade katalüütilisel krakkimisel ^[11] saadud tunduvalt paremaid tulemusi — väävli eraldati 60—70%. Erinevust põhjustab asjaolu, et aromaatses benziinis esineb väävel peamiselt tiofeeniderivaatidena, mis on temperatuuri ja katalüsaatori toimele vastupidavad.

Vedelproduktide saagise, kvaliteedi ning protsessi tehnoloogia seisukohalt võib lugeda kõige sobivamaks katalüüsi temperatuuriks 300—350°C.

Lähemate andmete saamiseks katalüseerimisel toimuvaist muudatustest tehti mõned katsed väikese mahtkiirusega, kusjuures benziini ja katalüsaatori suhe oli 1:1,6. Mahtkiiruseks katsetel 1—3 oli 0,2, katsetel 4 aga 0,15. Saadud katalüsaadid destilleeriti kuni kolvi temperatuurini 200°C. Destillatsioonijääki loeti polümeerideks. Katsete tulemused on esitatud tabelis 9.

Tabel 9

Katalüütiline stabilisatsioon

Kats nr.	Temperatuur, °C	Materjalibilanss, %				Broom arv		Väävlisisaldus, %	
		Katalüsaat	Koks	Gaas + kadu	Polümeere katalüsaadis	Destillaat	Polümeerid	Destillaat	Polümeerid
1	200	85,5	13,6	0,9	10,4	16,4	21,4	0,56	1,34
2	250	91,4	7,5	1,1	11,4	17,1	20,1	0,75	1,51
3	300	93,2	6,3	0,5	8,1	12,2	15,0	0,70	0,87
4	300	93,6	6,2	0,2	8,3	8,0	8,4	0,62	0,86

Tabelis 9 esitatud andmetest nähtub, et polümeere tekib rohkesti. Naftapetrooleumi pürolüüsil saadud pürobensooli töötlemisel alumosilli-kaatidega ei teki kõrgema molekulaalugaprodukte ^[8].

Polümeeride tekkimise initsiaatoreiks võivad käesoleval juhul olla põlevkivibenziinile omased väävli- ja hapnikuühendid. Polümeerid on katalüseerimisel tugevasti muutunud ja nende broom arv erineb vähe destillaadi broom arvust. Madalamal temperatuuril saadud polümeerid sisaldavad rohkem väävli kui destillaat, 300°C temperatuuril väheneb polümeeride väävlisisaldus tunduvalt.

Katsel 3 saadud katalüsaat rektifitseeriti. Saadud aromaatsete fraktsioonide, samuti toorbensiini vastavate fraktsioonide iseloomustus on esitatud tabelis 10.

Tabel 10

Aromaatsete fraktsioonide iseloomustus

Fraktsioon	Toorbensiinis			Katses 3		
	Erikaal d_4^{20}	Broomarv	Väävel, %	Erikaal d_4^{20}	Broomarv	Väävel, %
Bensoolifr.	0,860	16,3	0,78	0,862	2,5	0,58
Toluoolifr.	0,856	33,2	1,44	0,848	7,1	0,99
Ksüloolifr.	0,851	64	2,00	0,847	14,1	1,70

Broomarv on vähenenud kõikjal märgatavalt, ksüloolifraktsioonil suhteliselt vähem. Väävliit on eraldunud suhteliselt rohkem toluoolifraktsioonist. Siinkohal on huvitav märkida, et ka väävelhapperafinatsoonil eraldub toluoolifraktsioonist rohkem väävliit kui teistest fraktsioonidest.

Vesiniku ümberpaigutumise tõttu tekib katalüütilisel stabiliseerimisel aromaatsid ühendeid juurde. Katsetel 3 ja 4 saadud aromaatsid ühendite saagised, arvatud ümber kaaluprotsentidesse toorbensiini kohta, on esitatud tabelis 11.

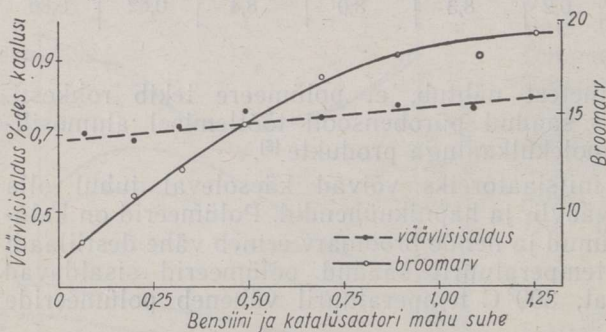
Tabel 11

Aromaatsete ühendite saagised

Aromaatne ühend	Toorbensiinis	Katses 3	Katses 4
Bensool	31,7	35,0	35,2
Toluool	13,0	13,9	14,4
Ksülool	2,9	5,6	5,0

Peale kergemate aromaatsid ühendite tekib juurde teatav hulk aromaatsid süsivesinikke, mis keevad 150—180°C piirides.

Katalüüsimisel sadeneb katalüsaatorile koksi, mille tõttu tema aktiivsus väheneb. Aktiivsuse muutumise kiiruse uurimiseks lasti 300°C temperatuuril mahtkiirusega 0,2 eespool kirjeldatud meetodika järgi bensiini läbi katalüsaatori. Katse vältel võetud proovide broomarvud ja väävlisisaldused on kantud joonisele 4. Andmed näitavad, et töö käigus väheneb katalüsaatori aktiivsus olefiinide suhtes pidevalt, väävli eraldumine aga jääb võrdlemisi ühtlasele tasemele.



Joon. 4. Katalüsaatori töötamise aja mõju katalüsaadi omadustesse. Mahtkiirus 0,2.

Katalüütilise stabilisatsiooni tulemusena saadakse suhteliselt väikese olefiinide-, kuid küllalt kõrge väävlisisaldusega bensiin. Väävliühendeid püüti sellest eraldada väävelhappega, kusjuures selgus, et need on ras-

kesti eraldatavad, olles seotud suure happukuluga. Stabiliseeritud benziinis puuduvad olefiinid ja seetõttu eraldatakse tiofeenid sulfureerimise teel; kuid sulfureerimise kiirus on väike.

Järeldused alumosilikaatkatalüsaatoriga tehtud katsetest

1. Aromaatse põlevkivibenziini töötlemisel alumosilikaatidega auru- faasis on optimaalseks temperatuuriks 300—350°C, millal olefiinide vesiniku ümberpaigutumise tõttu tekib juurde ühtekokku 7% bensooli, toluooli ja ksüloole lähtebenziini kohta, peale nende kõrgemal temperatuuril keevad aromaatsed ühendeid.

2. Benziini olefiinidesisaldus väheneb katalüseerimisel tugevasti.

3. Alumosilikaatide tiofeenset väävlit eraldav toime ei ole tugev. Desulfureerimine ei ulatu üle 45% lähteväävli hulgast. Jääkväävli eraldamine väävelhappega rafineerides on raskendatud.

4. Katalüseerimisel muutub 8—11% benziinist polümeerideks, mil- lede keemistemperatuur on lähtebenziini omast kõrgem.

*

Mõlema rafinatsioonimeetodi võrdlemisel selgub, et väävelhappe desulfureeriv toime on suurem kui alumosilikaatidel. Katalüütilise stabilisat- siooni tulemusena suureneb aromaatsete süsivesinike saagis, kuid väävli eraldamiseks on vajalik täiendav rafinatsioon väävelhappega või vesini- kuga.

KIRJANDUS

1. А. С. Гарбузов, О составе нейтральной части низких и средних фракций смо- лы камерных печей, Тр. Таллинск. политехн. ин-та, Серия А, № 73, 1956.
2. Л. Я. Коляндр, И. М. Носалевич, М. Л. Орлов, М. И. Тяптина, Бюллетень научно-техн. информации УХИН, № 1, 1956, lk. 53—63.
3. Л. Я. Коляндр, Улавливание и переработка химических продуктов коксова- ния, Металлургиздат, 1953, lk. 306—308.
4. F. Asinger, Chemie und Technologie der Monoolefine, Akademie-Verlag, Berlin, 1957, lk. 783.
5. Ф. И. Березовская, Л. М. Юрилина, Научные записки Днепропетров- ского гос. ун-та, т. 33, 1948, lk. 105—109.
6. Н. И. Черножуков, Технология нефти, ч. III, Гостоптехиздат, 1952, lk. 57—62.
7. Х. А. Силланд, Исследование сернистых соединений сланцевой смолы и обес- серивания сланцевых моторных топлив, Автореферат диссертации, Таллинский политехн. ин-тут, 1958.
8. Состав и свойства нефтей и бензино-керосиновых фракций, Изд. АН СССР, 1957, lk. 389.
9. Н. И. Зеленин и др., Каталитическая стабилизация сланцевых бензинов, Тр. ВНИИПС, вып. 1, 1948, lk. 48.
10. Е. Е. Феофилов и др., Каталитическое обессеривание сланцевых бензинов, Тр. ВНИИПС, вып. 1, 1948, lk. 67.
11. И. Н. Рубан, Возможность использования широкой фракции буроугольной смо- лы для получения автобензина методом каталитического крекинга, Авторефе- рат диссертации, Днепропетровский хим.-технол. ин-тут, 1956.

Eesti NSV Teaduste Akadeemia
Keemia Instituut

Saabus toimetusse
2. II 1959

РАФИНАЦИЯ АРОМАТИЧЕСКОГО СЛАНЦЕВОГО БЕНЗИНА СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ И НАД АЛЮМОСИЛИКАТНЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ

И. Р. Клесмент

Резюме

Ароматический сланцевый бензин содержит помимо ароматических углеводородов также парафины, олефины и сернистые соединения. Для выделения сернистых соединений и нестабильных олефинов в настоящей работе была использована обработка серной кислотой и рафинация над алюмосиликатом в паровой фазе. Выяснилось, что при сернокислотной очистке сернистые соединения выделяются главным образом полимеризуясь с олефинами. Поэтому присутствие олефинсодержащей головки в рафинируемом бензине благоприятно влияет на удаление серы. Высокомолекулярные тиофены выделяются относительно легче. Оптимальная температура рафинации 20° С.

При переработке ароматического сланцевого бензина над алюмосиликатами оптимальной температурой является 300—350°. При этой температуре в результате перегруппировки водорода в олефинах образуется дополнительно 7% бензола, толуола и ксилола. Обессеривание не превышает 45% от количества исходной серы. От 8 до 11% бензина превращается при каталитической переработке в высококипящие полимеры.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
2 II 1959

DIE RAFFINATION DES AROMATISCHEN BRENNSCHIEFERBENZINS MIT SCHWEFELSAURE UND AUF DEM KIESELSAURE-ALUMINIUMOXID- KATALYSATOR

I. Klesment

Zusammenfassung

Das aromatische Brennschieferbenzin enthält neben den aromatischen Kohlenwasserstoffen auch Paraffine, Olefine und Schwefelverbindungen. Zur Entfernung der Diolefine und Schwefelverbindungen wurde Schwefelsäurebehandlung und katalytische Raffination auf dem Kieselsäure-Aluminiumoxyd-Katalysator in der Dampfphase benutzt. Bei der Schwefelsäureraffination polymerisieren die Schwefelverbindungen mit den Olefinen und bleiben bei der Redestillation im Rückstand. Das Vorhandensein des Vorlaufes, das viele ungesättigte Verbindungen enthält, begünstigt die Raffination. Die Thiophene, deren Molekulargewicht höher ist, werden relativ leichter entfernt. Die günstigste Raffinationstemperatur liegt bei 20° C.

Bei der Dampfphasenraffination auf den Kieselsäure-Aluminiumoxyd-Katalysatoren raffiniert man am günstigsten bei 300—350° C. Bei dieser Temperatur werden die Olefine dehydriert und man bekommt 7% Benzol, Toluol und Xylole. Auf dem Katalysator reagieren die Thiophene langsam und es werden nicht über 45% der Schwefelverbindungen entfernt. Bei der katalytischen Behandlung wird ein Teil (8—11% des Benzins) der Olefine polymerisiert.

Institut für Chemie
der Akademie der Wissenschaften der Estnischen SSR

Eingegangen
am 2. Febr. 1959