

ВЛИЯНИЕ НА ПАРАМЕТРИТЕ НА ИНСТАЛАЦИЯ СКА ВЪРХУ КАЧЕСТВОТО НА ПОЛУЧАВАНИЯ ПРОДУКТ

Йорданка Ташева, Петко Петков

INFLUENCE OF THE PARAMETERS OF SKA INSTALATION ON THE QUALITY OF THE OBTAINED PRODUCT

Yordanka Tasheva, Petko Petkov
E-mail: jtasheva_2006@abv.bg

ABSTRACT

In accordance with the European specification Euro-3, the total content of arene hydrocarbons in automobile gasoline must not be more than 42 % (v/v), in this case the content of benzene, not more than 1 % (v/v) from 2001. The Euro-4 program requires arene hydrocarbons content in gasoline of less than 30 % (v/v) from 2005 [1].

These requirements lead to looking for other methods to increase the octane number of produced gasoline and obtaining higher octane number additives for it [2].

Key words: arene hydrocarbons, benzene, gasoline

ВЪВЕДЕНИЕ

Заводските газове в нефтопреработването съдържат голямо количество ненаситени въглеродороди от вида на етилен, пропилен и бутилен. При тяхната полимеризация се получават въглеродороди с молекулна маса от вида на бензиновите фракции до тези – от високомолекулните полимери. От всички заводски газове най-ефективно и рационално приложение намират нагнетените газове от каталитичния крекинг, от които се синтезират високооктанови компоненти за автомобилни бензини. През последните години особено практическо значение заема каталитичното алкилиране на изобутан с бутилени. Полученият алкилат позволява да се произвеждат високооктанови автомобилни и авиобензини с ниско съдържание на аренови въглеродороди [3].

Същността на аликилирането на изобутан се състои в присъединяване към молекулата му на алкени от вида на бутилени и пропилен, при които се получава алкан с по-висока молекулна маса и разклонена верига. В присъствие на

катализатор селективността на процеса се увеличава като нараства добива и качеството на желания продукт. Най-разпространеният катализатор е ортофосфорна киселина върху различни носители като кизелгур, кварц, алумосиликати и др. Като катализатори могат да се използват и сярна киселина, флуороводородна киселина, борен флуорид, алумосиликати и алуминиев хлорид. Установено е, че алкилирането протича по карбонийонния механизъм. Най-важният показател за течнофазната катализа е разтворимостта на изобутаните и олефините в различните киселини. Разтворимостта на изобутана в сярна киселина е около тридесет пъти по-малка, отколкото във флуороводородна киселина. Олефиновите въглеродороди се разтварят много добре в тези киселини. По тази причина концентрацията на изобутан в междинната повърхнина на емулсиите от вида въглеродород в киселина е много по-малка от концентрацията на олефини. Това дава по-

голяма вероятност да протичат реакции за полимеризация на олефините. За да се стимулират реакциите на алкилиране в среда на сярна или флуороводородна киселина е необходимо да се иницира разбъркването и диспергирането на реакционните маси. По този начин се увеличава повърхността на граничната фаза между киселината и въглеродородите [4].

ЕКСПЕРИМЕНТ

В настоящата статия се разглежда влиянието на отделните фактори върху процеса на сярно-кисело алкилиране, а именно: влияние на температурата – реакцията е екзотермична (230 – 330 °С). В промишлеността сярно-киселото алкилиране се провежда при температура 5 – 10 °С, влиянието на дивинил върху качеството на получавания алкилат, по-точно неговата най-важна характеристика – октаново число и не на последно място влиянието на обемната скорост върху резултата от алкилирането, което много зависи от конструкцията на реактора и особено от ефективността на неговото смесително устройство. Експериментално е установено, че при оптимални стойности на всички останали параметри продължителността на престой на суровината в реактора може да бъде 20-30 min. Обемната скорост се определя за всяко отделно производство по опитен път, като колебанията на температурата във всяка точка на реактора не трябва да превишава 0.5–1 °С от зададената. Промените в температурата в реакционната зона се дължат на това, че различните сезони имаме различни температури в реакторите при еднакви съотношения изобутан към бутени. Разликите се дължат на това, че през различните сезони температурата на охлаждащата вода и топлообменната апаратура обезпечава различни температури при еднакви други условия. Не е за пренебрегване и факта, че когато изследванията се провеждат за дълъг период от време топлообменните способности на апаратите са се променили в резултат на намаляване на топлообменната им повърхност и частично забиване.

Ще проследим как влияе температурата на най-важният показател на получавания продукт – октановото число, при еднакви други фактори, влияещи на процеса алкилиране, описани в предната точка.

Трябва да отбележим само, че съотношението на изобутан към бутени влияе пряко върху качеството на алкилата, както показахме по-горе, затова в подбраните данни по възможност съотношенията ще бъдат максимално близки.

Направените изследвания за влиянието на температурата върху октановото число на получаваните продукти са изпълнени при стабилен режим на работа за получаване на достоверни зависимости и изводи, постоянно натоварване на инсталацията по суровина за периода на измерване, както и постоянно налягане в реакторите.

Обемното съотношение на киселина (H_2SO_4)/въглеродороди = 1:1 за обезпечаване на добра селективност на реакцията. Отчитането на данните е направено при концентрации – 89.0 – 95.0 %. Концентрацията на сярна киселина се поддържа в тези граници, тъй като при понижаване на концентрацията се понижи до 88.0 – 86.5 % се усилват вторичните (нежелателните) реакции, особено полимеризацията на бутените, с което се влошава качеството на алкилата.

Данните за влиянието на температурата се отчетени при инсталация работеща с два реактора.

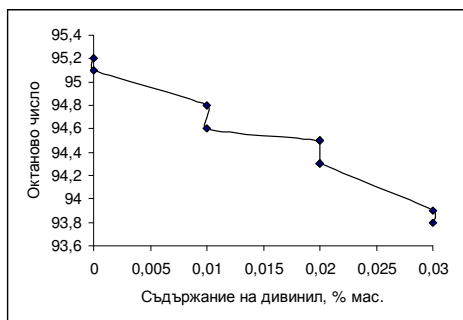
Трябва да се отбележи, че изследванията се направени при пълно отсъствие на дивинил и кислородосъдържащи примеси (метанол, МТБЕ и други), тъй като наличието им влияе пряко на процеса, като понижава концентрацията на киселината и участва в страничните реакции, както и оказва влияние върху качеството на получавания продукт, а именно най-важния му показател – октановото число.

В таблица 1 са представени данни измерени при различни температури, сравнително близки съотношения на изобутани към бутени и натоварване на инсталацията, при два работещи реактора.

Таблица 1. Влияние на температурата върху октановото число на получавания алкилат

№	Температура, °C	Октаново число
1	13	93.6
2	14	93.8
3	15	93.6
4	20	93.6
5	10	93.8
6	9	94.0
7	12	93.8
8	15	94.0
9	8	94.0
10	12	93.8
11	14	94.0
12	12	93.8
13	17	94.2
14	7	94.2
15	15	94.2
16	9	94.0
17	14	94.0
18	12	94.4
19	7	94.4
20	14	94.6
21	11	94.4
22	18	94.6
23	10	94.4
24	9	94.6
25	8	94.6

На фигура 1 е представена зависимостта на влиянието на съдържанието на дивинил в суровината върху октановото число. Вижда се, че при увеличаване на съдържанието на дивинил в суровината за алкилиране и получаване на високооктанови компоненти за автомобилните бензини, октановото число на получавания алкилат намалява.



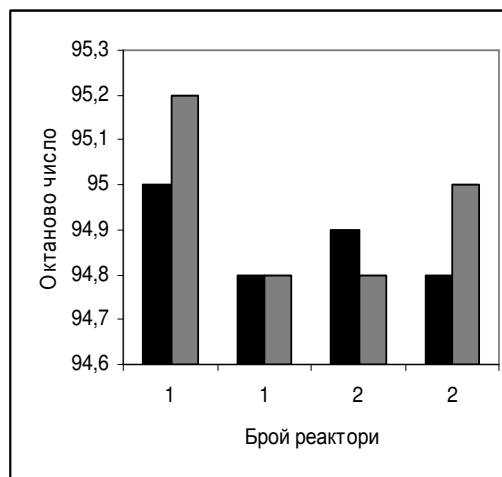
Фиг. 1. Зависимост на съдържанието на дивинил в суровината върху октановото число

Наличието на дивинил в суровината води до намаляване концентрацията на катализатора (сярна киселина) и нуждата от увеличено приемане на свежа такава, също участва в странични полимеризационни реакции като влошава качеството на продукта. Дори малки концентрации на дивинил във суровината водят до увеличаване приемането на свежа киселина в пъти и опасност от “срив” на киселината.

Друг фактор, който оказва влияние върху октановото число на получавания алкилат и който е изследван това е влиянието на обемната скорост в инсталацията.

В инсталация СКА е възможна работата при натоварване, както на един, така и на два реактора. Това се е налагало, в случаите, когато баланса по отношение на приходяща и изходяща суровина в парк „Братово” е отрицателен и е необходимо да се намали натоварването по суровина. Обикновено инсталацията работи с 2 реактора при по-нисък товар, с цел по-ниска обемна скорост и очаквано по-високо октаново число на продукта.

На фигура 2 е отразена зависимостта на обемната скорост върху октановото число на получавания алкилат, при работа съответно на 1 или 2 реактора.



Фиг. 2. Зависимост на обемната скорост върху октановото число на алкилата

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

Данните в таблица 1 показват, че влиянието на температурата в избраните интервали (7–20 °C) при сходни други показатели е минимално и не се отразява

върху октановото число. Въпреки, че по проект оптималната температура за поддържане в реакционната зона е указана в интервала 5–10 °С се вижда, че дори и температури от 20 °С не влияят върху октановото число.

От изследванията проведени за влиянието на съдържанието на дивинил в суровината върху разхода на сярна киселина се наблюдава едно линейно повишение на разхода на киселина успоредно с увеличаване на съдържанието на дивинил. Независимо от ниските концентрации на дивинил разхода на свежа киселина се увеличава в пъти, което увеличава себестойността на продукта.

На фигура 1 е разгледано влиянието на съдържанието на дивинил в суровината върху октановото число на получавания алкилат. От представените данни и зависимости се вижда, че съдържанието на дивинил в суровината не оказва влияние върху октановото число, но неговото наличие е предпоставка за намаляване концентрацията на киселината, което води до значителни материални разходи.

На фигура 2 е разгледано влиянието на обемната скорост върху октановото число на получавания алкилат. Изводите, които могат

да се направят са, че реакторите имат достатъчно добра конструкция, която обезпечава нужното разбъркване на компонентите и работата на един реактор при натоварване 30 м³/час с цел икономии е оправдано, тъй като нямаме понижение на октановото число (или то е минимално в границата на допустимата грешка), тъй като нямаме понижение на октановото число в сравнение при работа с 2 реактора и същото натоварване.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аморели А., И.Д. Амос , С.П. Хэлсиг и други, Нефт, газ и нефтехимия за рубежом, № 1, (2001), с. 36-42.
2. Лещев С.М., Ю.И.Денисенко, Нефтехимия, **33**, № 1, (1998), с. 76-81.
3. Петков П., Д. Минков и Д.Йорданов, Химия и технология на нефта и газа, Университет „Проф. д-р Асен Златаров” - Бургас, 2007, с. 261.

Представена за печат на 16.10.2007 г.